



TRABAJO FINAL DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

Integración de tecnología de membranas y de intercambio iónico en la valorización de aguas ácidas generadas en la industria metalúrgica



Memoria y Anexos

Autor: Beatriz Casas Larrosa

Director: José Luis Cortina Pallás

Co-Director: Xanel Vecino Bello

Convocatoria: Junio 2018

Resumen

El trabajo desarrollado consiste en el estudio experimental de la recuperación y purificación de ácido sulfúrico de corrientes de la industria metalúrgica, mediante la utilización de un proceso de separación, en este caso de difusión diálisis con membranas de intercambio aniónico. Este tipo de corrientes, en el caso de metalúrgicas productoras de zinc y cobre, se caracterizan por la presencia de especies metálicas y, en el peor de los escenarios, de especies no metálicas. Por tanto, es necesario también que la concentración de las especies no metálicas —As, Se, Cl, F— y de las metálicas —Cu, Zn, Pb, Fe, Cd, Ni, Hg— en la corriente ya purificada, no supere valores de concentración que prohíban su comercialización o su reutilización en la planta.

Para llevar a cabo este estudio experimental, se ha utilizado un equipo de difusión diálisis a escala laboratorio, incorporando un stack de membranas de intercambio aniónico, cuya área es igual a 116 cm^2 (AP-L05), y operando en modo abierto o de un solo paso. Para el presente estudio se han utilizado corrientes de una industria metalúrgica, que son generadas en las torres de lavado de las corrientes de los hornos ricas en SO_2 (g). A la salida de las mismas, las muestras llegan a alcanzar valores de hasta el 22-25% en ácido sulfúrico. La presencia de material particulado rico en elementos metálicos y no metálicos es eliminada por microfiltración.

A lo largo del mismo, se han realizado dos tipos distintos de experimentos, diferenciados en el tipo de corriente de alimentación utilizada. Por un lado, se trabaja con agua sintética para estudiar el efecto de la relación de caudales ácido/agua mediante experimentos en barrido. La composición de esta es igual a 220 g/l de H_2SO_4 , 3,4 g/l de As (III) y 0,5 g/l de Zn. Por otro lado, se estudia el efluente procedente de la industria metalúrgica, que, a su vez, puede ser de dos tipos: una corriente que proviene de la entrada de un proceso de microfiltración (EMF), y otra corriente que proviene de la salida de este proceso de microfiltración (SMF) descrito previamente. Así pues, la corriente de alimentación en EMF tiene una composición de 422,4 g/l de H_2SO_4 , 5,0 g/l de As y 1,4 g/l de Zn; y la de SMF de 281,1 g/l de H_2SO_4 , 2,8 g/l de As y 0,5 g/l de Zn.

En base a los experimentos preliminares con muestras de agua sintética, se concluyó que el caudal óptimo de operación ácido/agua es de 9 pulsaciones por minuto —que es equivalente a 1,33 ml/min—.

Los ensayos con agua real reportaron que, para una mayor recuperación de ácido sulfúrico y pureza de este, es mejor utilizar la corriente EMF. Concretamente, el proceso de SMF presentó un rendimiento de recuperación de H_2SO_4 igual a 28% frente al 68% de EMF; con porcentajes de separación del arsénico de 87% y del zinc igual a 95%, mientras que en EMF eran del 65% y 97% respectivamente. En lo que concierne a las especies minoritarias —Cu, Pb, Fe, Cd, Ni, Se, Na—, en ambos casos el rechazo de estas es superior al 99%.

Cabe destacar que las muestras de SMF reciben un tratamiento previo antes de tratarlas mediante difusión diálisis. Este consiste en la adición de tiosulfato de sodio para eliminar impurezas metálicas —e.g. Cu, Zn, Pb, Fe, Cd, Ni, Hg— y no metálicas —As—.

En cuanto a los análisis, se determinó la presencia de As total en forma de As (III) y As (V). El análisis de especiación señaló que, en el rango de pH de trabajo —que es aproximadamente entre 3 y -0,5—, el As se encuentra en las disoluciones como mezclas de H_3AsO_3 , H_3AsO_4 y H_4AsO_4^+ . En consecuencia, el reto más importante del proceso de separación desde el punto de vista científico, es determinar la concentración final por separado de cada estado de oxidación del arsénico.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer al tutor y co-tutora de este trabajo —José Luis Cortina y Xanel Vecino respectivamente— su ayuda en la realización de la memoria y en el trabajo de laboratorio, todo lo que me han enseñado, así como su plena disposición.

En segundo lugar, dar las gracias a Julio López, que aun encontrándose actualmente en Palermo, ha resuelto dudas esenciales que han ido surgiendo a lo largo del trabajo experimental. Asimismo a Mònica Reig, por su contribución en el laboratorio a la mejora del trabajo experimental.

También se debe reconocer la ayuda de Mati González, ya sea con la reacción con tiosulfato de sodio, o con su trabajo día a día en el laboratorio.

Además, se agradece que, a través de los proyectos Waste2Products (CTM2014-57302-R) y R2MIT (CTM2017-85346), el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y la Generalitat de Catalunya (ref.2017-SGR-312) financien esta investigación.

Agradecer a la Universidad de Barcelona su colaboración en la confección del modelo PLS.

Muchas gracias, además, a mis compañeros de laboratorio durante el cuatrimestre, ya no solo por echar una mano cuando ha sido necesario, sino por hacer más ameno el trabajo diario.

Y por último, pero no menos importante, a mis padres y a mi hermana, por apoyarme en todas mis decisiones y por hacer posible que hoy pueda realizar este trabajo.

Índice

Resumen.....	1
Agradecimientos	3
Índice.....	4
1. Prefacio	5
1.1. Origen del trabajo	5
1.2. Motivación.....	5
2. Introducción	6
2.1. Objetivos del trabajo	6
2.2. Alcance del trabajo.....	6
3. Estado del arte	8
3.1. Membrana.....	8
3.1.1. Definición.....	8
3.1.2. Mecanismos de transporte.....	8
3.1.3. Fenómenos de transporte	10
3.2. Membranas de intercambio iónico	12
3.2.1. Definición y tipos	12
3.2.2. Aplicaciones	13
3.3. Difusión diálisis.....	14
3.3.1. Definición.....	14
3.3.2. Ventajas y desventajas	14
3.3.3. Descripción del transporte de iones.....	15
3.3.4. Aplicaciones	17
4. Metodología Experimental.....	20
5. Resultados	29
6. Análisis económico.....	49
7. Conclusiones.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS	54

1. Prefacio

1.1. Origen del trabajo

El trabajo tiene su origen en la demanda de una industria metalúrgica —anónima por motivos de confidencialidad—, que plantea la posibilidad de estudiar la viabilidad de la recuperación del ácido sulfúrico a partir de la valorización de una corriente residual generada en el lavado de gases de la planta, minimizando así los costes de gestión del residuo.

En cuanto a la corriente, esta se caracteriza por tener: una concentración de ácido sulfúrico del 22-23% en masa, la presencia de entre 0,7-1% en masa de arsénico, y una cantidad variable de entre 0,1-0,2% en masa de distintos metales —Pb, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, y Hg—, así como la existencia de fluoruros y cloruros.

Estas particularidades hacen que la corriente deba ser neutralizada con cal — $\text{CaO}_{(s)}$ —, generando una gran cantidad de lodos que son difíciles de tratar. Por tanto, para evitar esta restricción y conseguir el objetivo de la recuperación del ácido sulfúrico, se utilizan tecnologías de membranas que, además, implican la reducción de los residuos generados de forma considerable.

1.2. Motivación

La valorización de residuos industriales —de todo tipo— es un tema de interés en la actualidad. El fuerte crecimiento económico de las últimas décadas ha provocado un aumento en la cantidad de residuos generados, que para la propia empresa carecían de valor económico. El concepto de Economía Circular ha hecho que, a partir de estos residuos, se intenten recuperar ciertos elementos de valor añadido.

El aprovechamiento de estos residuos para otros fines, dotándoles de un valor añadido, aporta a la empresa un beneficio económico directo, así como un ahorro en costes que conllevarían de otro modo su tratamiento y disposición final. Ello posibilita pasar de un típico modelo lineal de consumo de álcali para neutralizar ácido, a un modelo circular donde el sulfúrico podría ser reutilizado en la misma industria o en otras industrias. En cuanto a la sociedad, genera externalidades positivas en la calidad y seguridad del medioambiente.

La Unión Europea marca directrices en el sentido de que se deben reaprovechar los residuos, por lo que España debe desarrollar políticas que se acerquen a los objetivos definidos por la primera. Sin embargo, se trata de procesos poco desarrollados en la industria del país.

Y es esta última afirmación la que da forma a la principal motivación del trabajo: un estudio experimental, que pretende contribuir a la investigación de la utilización de la difusión diálisis con membranas de intercambio aniónico, para extraer y recuperar la máxima cantidad de ácido sulfúrico con la menor presencia de contaminantes tóxicos —como el arsénico o el zinc—.

2. Introducció

2.1. Objetivos del trabajo

El objetivo principal del trabajo es estudiar la recuperación del ácido sulfúrico y su pureza a partir de la valorización de una corriente industrial. Concretamente, esta es generada en el lavado de gases de una planta metalúrgica. Este objetivo se puede alcanzar bajo las siguientes condiciones:

- Separar de forma eficiente el ácido sulfúrico, de manera que la corriente obtenida tenga la calidad adecuada para que pueda ser utilizada de nuevo en la planta metalúrgica, o bien pueda ser comercializada; mediante la utilización de la difusión diálisis con membranas de intercambio aniónico. Como principal criterio de calidad, sería la ausencia de metales pesados por debajo del 0,01% y de As por debajo de 0.05%, y la presencia de un 18-20% de H_2SO_4 .
- Identificar las condiciones de operación —tanto el caudal en el lado del agua como en el del ácido, o si se aplica o no el proceso de microfiltración— que permitan reducir la presencia de impurezas, ya sean metálicas o no metálicas.
- Purificar el ácido gracias a la eliminación de impurezas metálicas y no metálicas con la adición de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) tras emplear difusión diálisis.
- Determinar la concentración final de arsénico, en sus dos estados de oxidación por separado —As (III) y As (V)—.

2.2. Alcance del trabajo

A lo largo del trabajo se realizan dos tipos de experimentos, diferenciados en el tipo de corriente utilizada. Por un lado, se trabaja con agua sintética y, por otro lado, con un efluente de una industria metalúrgica. Todos ellos se evalúan a escala de laboratorio mediante una planta de difusión diálisis, a fin de obtener una corriente con calidad suficiente para ser reutilizada o comercializada.

El efluente presenta especies metálicas y no metálicas —el zinc y el arsénico son los elementos mayoritarios—. Por lo tanto, es de vital importancia poder cuantificar y caracterizar las distintas especies químicas en la disolución mediante los métodos de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) y de Espectrofotometría. De este modo, se puede determinar el grado de separación del ácido sulfúrico del resto de especies —se han excluido el estudio de los elementos Cl, Hg y F—; además de la cantidad de arsénico concreta que se encuentra en cada uno de sus estados de oxidación —As (III) y As (V) —. Sin embargo, no se ha podido determinar la concentración de As (III) y As (V) de las muestras de agua real.

Así, el trabajo de laboratorio se fundamenta en la separación de especies químicas, mediante el método de difusión diálisis con membranas de intercambio aniónico. Esta elección se basa

en estudios previos, que han demostrado que el método citado podría ser una posible solución al problema que se plantea.

3. Estado del arte

3.1. Membrana

3.1.1. Definición

Una membrana se define como una barrera semipermeable entre dos medios, que permite o restringe la transferencia de ciertos componentes debido a sus propiedades químicas o físicas, cuando se aplica una fuerza impulsora —como una diferencia de concentraciones, de presión o de potencial—. En la figura 1 se muestra esquemáticamente el funcionamiento de una membrana. [1]

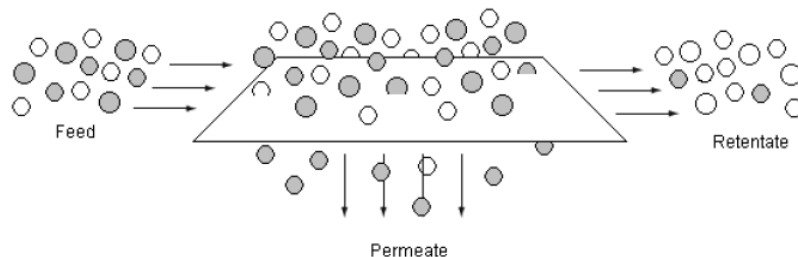


Figura 1. Funcionamiento esquemático de una membrana.

La corriente de alimentación (“*feed*”) está formada por un soluto y un disolvente. Dicha corriente pasa, en parte, a través de la membrana (“*permeate*”), pero también hay una cantidad de sustancias que no la atraviesan (“*retentate*”). [1]

Se trata de un proceso continuo, en donde hay una variación de concentración progresiva, pero en el que no se produce ningún cambio de estado. [1]

3.1.2. Mecanismos de transporte

Para describir el mecanismo por el que en una membrana se da el fenómeno de permeación, existen dos modelos: el de solución-difusión y el de poro. La aplicación de cada mecanismo radica en el tamaño efectivo los poros de la membrana. [2]

Se considera que en membranas con poros mayores que 10 \AA —como las de ultrafiltración o microfiltración—, el transporte se produce por el modelo de poro. Sin embargo, en membranas que tienen una capa de polímero densa sin poros visibles —en la pervaporación o la diálisis—, en donde el espacio entre las cadenas de polímero es inferior a 5 \AA , el transporte por solución-difusión predomina. Mientras que en membranas con poros entre 5 y 10 \AA —por ejemplo, nanofiltración— se dan ambos mecanismos. [2]

3.1.2.1. Modelo de transporte a través de poros

En el modelo de poro, las especies químicas se separan debido a la diferencia de tamaño entre los poros y los solutos. Para que la filtración se lleve a cabo, existe un flujo convectivo impulsado por una diferencia presión que transporta las moléculas a través de los poros. Así, la

separación se logra porque las sustancias cuyo tamaño molecular es mucho mayor que el del poro medio, son excluidas; mientras que las moléculas mucho menores que el poro medio atraviesan la membrana. En cuanto a las especies de tamaño intermedio, su flujo presenta el obstáculo de la existencia de interacciones —las cuales son difícilmente cuantificables— con las paredes de la membrana. [3]

El modelo matemático que explica el modelo de poro es la ley de Darcy [3]:

$$J_i = K' \cdot c_i \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

donde:

J_i : flujo del componente ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)

K' : coeficiente que refleja la naturaleza del medio ($\text{m}^2/\text{Pa} \cdot \text{s}$)

c_i : concentración del componente i (mol/m^3)

$\frac{dp}{dx}$: gradiente de presión del componente (Pa/m)

A modo de esquema se muestra en la figura 2 el funcionamiento de este modelo. [4]

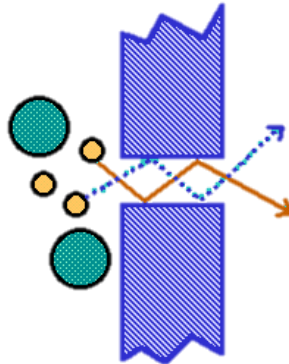


Figura 2. Funcionamiento esquemático del modelo de poro.

3.1.2.2. Modelo de solución-difusión

El modelo de solución-difusión se ha consolidado en los últimos 20 años para explicar el transporte en diálisis —entre otras técnicas—. [3]

Como ya se ha comentado, la membrana no presenta poros fijos, sino que tiene un volumen libre (“free volumen”) que se origina por el movimiento de las cadenas poliméricas. En cuanto al proceso, las partículas de soluto se disuelven homogéneamente en el material de la membrana. Si entonces se colocan dos disoluciones de diferente concentración, que están separadas por una membrana semipermeable, pasará por difusión el soluto y el disolvente. Así pues, ocurre debido al gradiente de concentración: se transporta el soluto de la disolución más

concentrada a la más diluida, hasta que se igualan las concentraciones de las dos disoluciones. [5]

El punto de partida para la descripción matemática, es que el flujo se describe de acuerdo con la ley de Fick [3, 4]:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (2)$$

donde:

J_i : flujo del componente i ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$)

D_i : coeficiente de difusión del componente i ($\text{m}^2\cdot\text{s}$)

$\frac{dc_i}{dx}$: gradiente de concentración del componente i ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{m}$)

En este caso, en la figura 3 se puede observar también el proceso esquemático del modelo. [4]

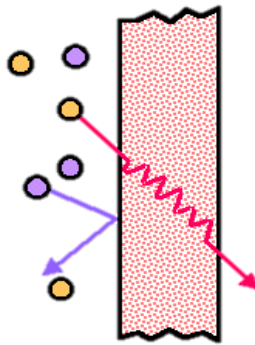


Figura 3. Funcionamiento esquemático del modelo de solución-difusión.

3.1.3. Fenómenos de transporte

3.1.3.1. Exclusión de Donnan

El fenómeno de exclusión de Donnan se da en aquellas membranas que tienen cargada su superficie eléctricamente, como sucede con las membranas de intercambio iónico. [3]

Los iones en disolución que tienen la misma carga que la membrana (llamados co-iones) tienden a ser excluidos, lo que conlleva un alto rechazo del soluto. En cambio, si los iones son de signo contrario al de la carga (denominados contra-iones), son atraídos por la superficie de la membrana por la fuerza electromagnética que atrae a cargas de distinto signo. Se trata pues, de una propiedad que hace que la membrana sea selectiva para iones de carga opuesta. [3]

Este fenómeno provoca un gradiente de concentraciones sobre la membrana, que afectará al paso de iones cargados eléctricamente a través de la membrana. No obstante, se debe tener en cuenta que se debe cumplir el principio de electroneutralidad. Por lo tanto, el número de iones transportados en direcciones opuestas de la membrana debe ser el mismo. [3]

3.1.3.2. Mecanismo de exclusión dieléctrica

El mecanismo de exclusión dieléctrica fue postulado por Gluekauf en 1967 para completar la explicación del equilibrio de Donnan, puesto que este no es suficiente para describir el alto rechazo de los contra-iones. El fenómeno de exclusión dieléctrica se asocia a la diferencia de la constante dieléctrica entre el medio acuoso —que tiene alta conductividad— y la matriz polimérica —con baja conductividad—. [3, 6]

Las interacciones electrostáticas surgen entre los iones en disolución y las cargas de polarización, que son inducidos por los propios iones en la superficie de discontinuidad ubicada en el límite entre los dos medios dieléctricos. Las cargas por polarización tienen el mismo signo que los iones en disolución, debido, principalmente, a la diferencia de las constantes dieléctricas. Esta interacción causa el mecanismo de rechazo para cada ión, independientemente de su signo. Es decir, mientras que el equilibrio de Donnan es favorable a los contra-iones, la exclusión dieléctrica no distingue los iones según su carga. [3, 6]

En consecuencia, se puede considerar el mecanismo de exclusión dieléctrica como más universal, ya que la membrana puede tener, o no, carga fija; pero la matriz de la membrana presenta una constante dieléctrica. Sin embargo, la exclusión dieléctrica hace que la exclusión de Donnan sea más fuerte. Por lo tanto, la interacción entre ambos mecanismos de rechazo es primordial. [3, 6]

No obstante, es interesante destacar que si la membrana presenta cargas fijas, estas harán una selección de interacciones con cargas de polarización más fuertes, debilitando así el mecanismo de exclusión dieléctrica. [3, 6]

Visualmente, en la figura 4 se encuentra esquematizado el funcionamiento del mecanismo de exclusión dieléctrica. [7, 8]

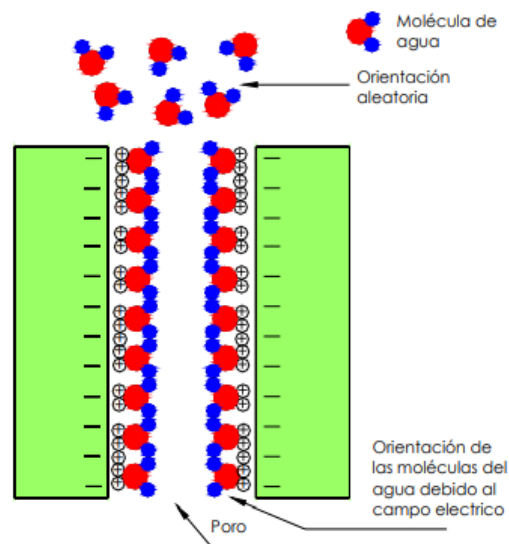


Figura 4. Funcionamiento esquemático de la exclusión dieléctrica.

3.1.3.3. Efecto de doble capa eléctrica

La distribución de carga ha sido materia de estudio para los científicos desde mediados del siglo XIX. Tras numerosas teorías, se ha determinado que el efecto de la doble capa eléctrica se produce porque, debido a la carga fija en la interfaz sólida, una región de contra-iones cargados opuestamente se desarrolla en el líquido, para así mantener la electroneutralidad de la interfaz sólido-líquido. [9]

Esta región de selección se denomina doble capa eléctrica, ya que, idealmente, consiste en cargas opuestas. Según la teoría, algunas cargas están enlazadas, mientras que otras son móviles. [9]

Para mantener la estabilidad eléctrica, los contra-iones se distribuyen de forma homogénea, con un grosor inversamente proporcional a la fuerza iónica de la disolución en contacto con la membrana. [10]

Así, con la capa eléctrica de los contra-iones y la producida por la membrana se tiene una doble capa eléctrica. Este fenómeno se puede observar en la figura 5. [10]

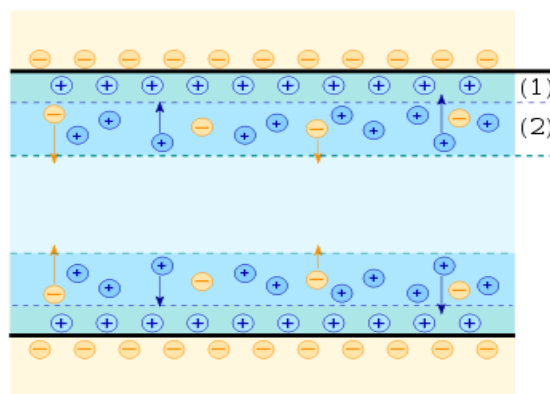


Figura 5. Funcionamiento esquemático del efecto de doble capa. (1) y (2) hacen referencia a la doble capa eléctrica creada sobre la superficie de la membrana.

3.2. Membranas de intercambio iónico

3.2.1. Definición y tipos

Las características que determinan las propiedades de las membranas de intercambio iónico (Ion-Exchange Membranes, IEM) son: la densidad de la matriz polimérica, el carácter hidrofílico e hidrofóbico de la matriz, el tipo y cantidad de grupos funcionales fijados en la matriz, y la morfología de la membrana. [11]

La matriz de este tipo de membranas está constituida por cadenas poliméricas entrelazadas, que forman una red. Entre las cadenas se forman huecos que permiten el paso de iones. Los grupos cargados quedan fijados en las cadenas y, según sea su carga, permiten o impiden el

paso de iones con determinada carga. Así se produce el principal modo de separación en IEM, aunque influye también el tamaño del poro. [12]

Atendiendo a la descripción anterior, según la naturaleza de las IEM, se pueden encontrar dos tipos distintos. Si estas cargas son positivas —conferidas generalmente por grupos benciltrimetilamonio y grupos N-metilpiridinio—, se trata de membranas de intercambio aniónico (AEM), ya que permiten el paso de aniones. Por el contrario, si las cargas fijadas en la matriz son negativas —en este caso provienen de grupos como el ácido sulfónico o el ácido carboxílico normalmente— se posibilita el paso de cationes. En este caso se denominan membranas de intercambio catiónico (CEM). [11, 13]

En la Figura 6 se puede observar el comportamiento de ambos tipos de membranas iónicas. [12]

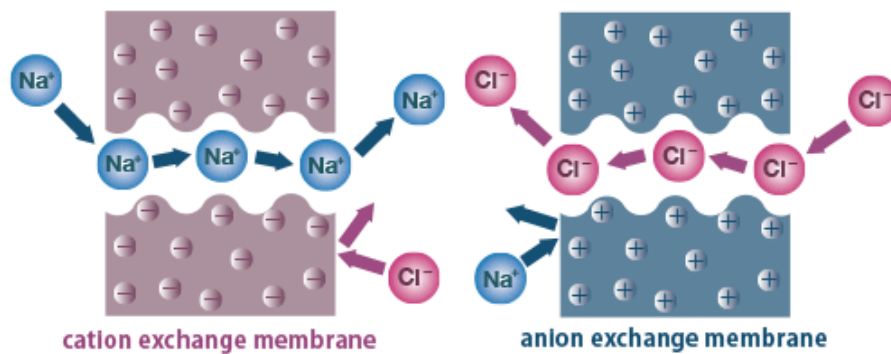


Figura 6. Comportamiento de membranas de intercambio catiónico (izquierda) y aniónico (derecha).

3.2.2. Aplicaciones

Los procesos de membrana se consideran una tecnología clave para la sostenibilidad y el desarrollo de la llamada “ingeniería verde”. Debido a ello, las IEM son utilizadas en un gran número de procesos de separación y, muy en particular, en la desalinización de agua y en la electrólisis. [14]

En cuanto a la minería, ámbito en el que se encuadra este trabajo, es muy común usar este tipo de membranas para la extracción de metales como el aluminio, el cobre, el plomo, el mercurio, el oro etc. Con mucha frecuencia, estos elementos están presentes en forma de sulfuros; de manera que, si están en contacto con el agua, el sulfuro se oxida dando lugar a ácido sulfúrico, generando así corrientes muy ácidas. Por lo tanto, el interés reside en que las membranas se pueden utilizar en este caso para recuperar ácido, reduciendo de esta forma costes y residuos. [10]

Concretamente, si se usan IEM, la membrana dejará paso al ácido, purificándolo de este modo, mientras que los metales serán rechazados. [15]

3.3. Difusión diálisis

3.3.1. Definición

La difusión diálisis (DD) es un proceso que da lugar a una separación en una IEM, por la que circulan el ácido y el agua destilada en compartimentos separados. El procedimiento involucra la diferencia de permeabilidad de los iones de hidrógeno y de los metales. Para que se pueda llevar a cabo, debe existir un gradiente de concentración. Este hecho le diferencia de la electrodiálisis, ya que esta implica la necesidad de una diferencia de potencial eléctrico. [16]

Conocida también como diálisis natural, el concepto de diálisis fue propuesto por primera vez por Graham en 1861. Este la describía como una forma de separar unas moléculas relativamente pequeñas de otras grandes, mediante una membrana semipermeable. [16]

La DD utiliza AEM y, como ya se ha explicado, estas membranas separan las distintas especies de dos maneras: mediante la afinidad iónica y por la diferencia del tamaño molecular.

A modo de ejemplo —también se puede observar la figura 7—, para la recuperación de ácido, la membrana permite el paso de aniones —como F^- o NO_3^- —, mientras que evita el paso de cationes —es decir, metales como M^+ —. Sin embargo, para que se cumpla la ley de la neutralidad eléctrica, los cationes de tamaño pequeño —por ejemplo el protón H_3O^+ — pueden establecer puentes de hidrógeno con moléculas de agua, pasando así fácilmente a través de la membrana. En cuanto a las moléculas con carga neutra, permearán si los poros de la membrana son mayores que el tamaño de las moléculas. [15]

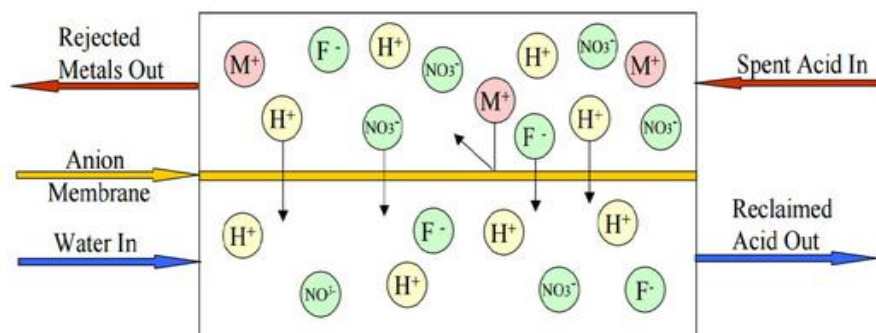


Figura 7. Funcionamiento esquemático de una membrana de intercambio aniónico.

Las AEM se aplican —como se detalla en el apartado 3.3.4— dada su baja resistencia eléctrica, su alta selectividad permiónica y su elevada estabilidad química y mecánica. Estas características hacen que sea ideal en procesos de separación industrial. [7]

3.3.2. Ventajas y desventajas

Si se le compara con procesos convencionales como la nanofiltración o la ósmosis inversa, la difusión diálisis presenta algunas ventajas [16]:

- Mayor eficiencia en la purificación de aguas residuales, traducida en una mejor productividad y calidad de los productos.
- Bajo consumo de energía, ya que se trabaja a presión normal y no existe cambio de estado; es decir, no se necesita energía adicional para llevar a cabo el proceso.
- Bajo coste de instalación y de operación.
- No contamina el medio ambiente.

Sin embargo, como cualquier otra técnica, presenta inconvenientes [16]:

- Baja capacidad de procesamiento y eficiencia.
- La concentración de la corriente de permeado está limitada por el equilibrio.

3.3.3. Descripción del transporte de iones

Se considera una IEM con cargas fijas positivas, moléculas de agua e iones móviles, resultado de la disociación del ácido. Así, el transporte de cada ión se puede describir mediante la ecuación de Nernst-Planck [17]:

$$J_{iM} = [i]_M \cdot \vartheta_L - \frac{R \cdot T}{F} \cdot u_{iM} \cdot \left[\frac{d[i]_M}{dx} + [i]_M \cdot \frac{d \ln \gamma_{iM}}{dx} + z_i \cdot [i]_M \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{d \varphi_M}{dx} + \frac{[i]_M}{R \cdot T} \cdot \left(\bar{V}_l - \frac{M_i}{M_w} \cdot \bar{V}_w \right) \cdot \frac{d P_M}{dx} \right] \quad (3)$$

El transporte de iones estará sujeto a [17]:

- La condición de corriente eléctrica cero:

$$\sum_i z_i \cdot J_i = 0 \quad (4)$$

- La condición de la electroneutralidad en la membrana:

$$\sum_i z_i \cdot [i]_M + c_M^+ = 0 \quad (5)$$

- La ecuación para calcular la conductividad específica de la membrana:

$$\kappa_M = F \cdot \sum_i |z_i| \cdot u_{iM} \cdot [i]_M \quad (6)$$

donde:

i: referido a especies *i*

M: referido a la membrana

w: referido al solvente (agua)

L: referido a la película de líquido

J: flujo molar ($\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

$[i]$: concentración de especies i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

ϑ_L : flujo de líquido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

R : constante universal de los gases ideales ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : temperatura (K)

F : constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

u : movilidad del ión en el campo eléctrico ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

x : distancia (m)

γ : coeficiente de actividad

z_i : valencia del ión

φ : potencial eléctrico (V)

\bar{V} : volumen parcial molar ($\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$)

P : presión (Pa)

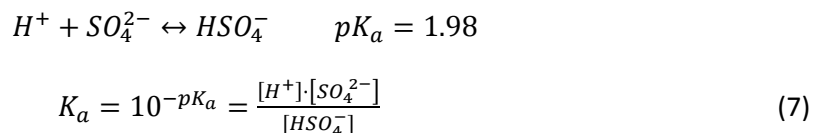
c_M^+ : carga de la membrana

κ : conductividad específica ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

Además, el ácido sulfúrico es un ácido diprótico, con una primera disociación fuerte, mientras que la segunda disociación es débil. Es decir, para la descripción de su transporte a través de una IEM, se deben tener en cuenta también [17]:

- Ecuaciones que describen el equilibrio iónico.
- Ecuaciones de balances .

Por lo tanto, en el caso del ácido sulfúrico se debe tener en cuenta la reacción que se muestra a continuación [10]:



donde:

$[H^+]$: concentración de iones de H^+ (mol/L)

$[SO_4^{2-}]$: concentración de iones de SO_4^{2-} (mol/L)

$[HSO_4^-]$: concentración de iones de HSO_4^- (mol/L)

Igualmente, se debe de tener en cuenta la especiación e interacción entre las distintas especies en disolución. Por ejemplo, el flujo de sulfato total a través de la membrana se debe considerar como [17]:

$$j_{SO_4}^{total} = j_{SO_4^{2-}} + j_{HSO_4^-} \quad (8)$$

Como se puede observar, se trata de un modelo complejo. Esto se fundamenta en [10]:

- Dificultad del modelo matemático.
- Sistema de ecuaciones diferenciales parciales —una por cada ión en disolución— relacionadas entre sí por las ecuaciones de equilibrio.
- Uso de herramientas complejas de modelización para resolver el problema.

3.3.4. Aplicaciones

Históricamente, la tecnología de membranas tiene una amplia aplicación en el tratamiento de aguas residuales usando la ósmosis inversa. Además, en el tratamiento de corrientes ácidas destacan los métodos de electrodialisis y de destilación por membranas para recuperar ácidos; y de precipitación selectiva, adsorción e intercambio iónico para recuperar metales. [18]

Sin embargo, estos procesos presentan algunos inconvenientes. Para recuperar ácidos, se requiere un elevado consumo energético, y también altos costes de inversión. Concretamente, se debe destacar que el uso de electrodialisis está limitado por gran cantidad de energía necesaria para que tenga lugar la separación. Por otro lado, para recuperar metales, se produce una enorme cantidad de lodos, lo que dificulta su posterior tratamiento.

Por lo tanto, la DD se presenta como un método alternativo para dar solución a estos problemas. Sin embargo, se encuentra aún en fase de desarrollo y no se conocen aplicaciones a escala industrial.

Mientras tanto, y hasta la fecha, la DD se ha aplicado con éxito en la separación y recuperación de disoluciones ácidas —destacan las de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico contaminadas con metales como el hierro, el cromo, el cobre, el níquel o el zinc— y alcalinas; originadas en la producción de acero, en la refinación de metales, en la galvanoplastia, en la regeneración de resinas de intercambio catiónico, en la fundición de metales no ferrosos, en el grabado de aluminio y en la fundición de tungsteno. [16, 18]

Como se puede observar, el tratamiento de corrientes ácidas —principalmente para el sulfúrico— es muy común, ya que ofrece buenos rendimientos de separación. También ofrece la capacidad de trabajar a distintos rangos de concentraciones con diferentes sales y metales en disolución, es decir, es un método muy flexible. [18]

Así pues, se trata de una técnica cuyo estudio está en auge, por lo que se pueden encontrar numerosos estudios en la actualidad tales como:

Tang et al. [19] estudiaron la recuperación de ácido sulfúrico a partir de sulfato de tierras raras. Para ello se llevaron a cabo dos tipos de las operaciones: en un solo paso o en ciclo. En cuanto a la concentración de H_2SO_4 en la solución de alimentación, esta fue de 147,1 g/l; y los caudales de alimento y dializado fueron 4,5 l/h. Concluyeron que, al aumentar la proporción de agua y el caudal de alimentación, se incrementa la capacidad de procesamiento por área de la membrana. Esto es más evidente cuando la relación de agua y el caudal de alimentación es menor que 1.

Tongwen y Weihua [20] analizaron la recuperación del ácido sulfúrico del licor de desecho blanco de titanio —se trata de un pigmento—. En general, esta corriente se compone principalmente de suspensiones de TiO_2 (5-10%), de H_2SO_4 (10-20%), de FeSO_4 (15-20%) y de otros iones metálicos como manganeso o magnesio. A partir de sustituciones con bencilo y arilo en la preparación de la membrana, se intentó producir una nueva serie de membranas de intercambio aniónico para aplicar el proceso de DD. Con ello determinaron que el porcentaje de recuperación de ácido es mejorado por la sustitución de bencilo, y que la selectividad aumenta con la del arilo.

Tongwen y Weihua [21] también investigaron la recuperación simultánea de ácido sulfúrico y de níquel, procedentes de la electrólisis de licor agotado, que tiene una concentración relativamente baja de ácido. La principal diferencia entre este sistema y el anterior, es la eliminación de ácido de la corriente del residuo de alimentación, que luego se recicla para recuperar el ácido y el níquel. Para satisfacer esta nueva condición, la membrana está reticulada superficialmente con amonio acuoso. Así, delimitaron el rango del caudal de alimentación y la relación de caudal en 1,2-1,8 l/h y 1,05-1,1 l/h respectivamente. Bajo estas condiciones, el *passage* de níquel puede controlarse dentro del 4%, y la relación de recuperación de ácido puede alcanzar el 66-72%. También fijaron el tiempo de reticulación óptimo en 8 horas.

Lin y Lo [22] observaron la recuperación del ácido sulfúrico de los residuos de una planta de procesamiento de sulfato de aluminio. La disolución contenía 10 g/l de aluminio y 200 g/l de ácido sulfúrico. El proceso se realizó a 1 atm de y a una temperatura entre 10 y 40°C. Especificaron que el rendimiento óptimo se obtiene si la relación entre el caudal de la disolución de la alimentación y del agua es la misma y oscila entre 2 y 2,4 l/h·m².

Kong et al. [23] desarrollaron un modelo para predecir las características de la DD para la recuperación de ácido clorhídrico. Con ello fijaron que la concentración inicial de este tiene que ser de entre $1,8 \cdot 10^{-3}$ a 0,11 g/l. A lo largo del experimento, la disolución fue agitada durante 24 horas con un agitador a 400 rpm. Concluyeron que la recuperación de ácido aumenta con la concentración de la alimentación.

Palatý et al. [24] estudiaron la separación de mezclas de ácido sulfúrico/sulfato de cobre y de ácido sulfúrico/sulfato de zinc. Los experimentos llevados a cabo permitieron calcular el coeficiente de transferencia de masa para el ácido sulfúrico, en el rango de concentración de 9,8 a 186,4 g/l. La membrana utilizada fue NEOSEPTA-AFN de Tokuyama Soda Co. Ltd.

Jeong et al. [25] analizaron la recuperación de sulfúrico de un efluente industrial, que contiene 1569,3 g/l de H_2SO_4 e impurezas de Fe y Ni del 5,2% y 1,8% respectivamente. Usaron una membrana Selemion DSV de Asahi Glass. Así pues, observaron que la recuperación de ácido depende del flujo de agua y del ácido, de la relación entre ellos, de la concentración de ácido y de la temperatura. Al tratar el efluente industrial, percibieron que los rechazos de Ni y Fe (99 y 96%, respectivamente) no dependen de los flujos. También señalaron que la recuperación de ácido decrecía a medida que los flujos de agua y alimentación aumentaban, debido a un menor tiempo de residencia en el equipo. Se llegó a recuperar casi el 80% de ácido (421,7 g/l) con impurezas de 2000 mg/L de ambos metales a flujos de $0,26 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h m}^2$.

Estos estudios demuestran el potencial de la DD para tratar corrientes ácidas con altas concentraciones metales, llegando a recuperar ácidos y, al mismo tiempo, purificarlo; evitando así el paso de cationes metálicos. Por ello, se estudia la aplicación de DD para tratar un efluente de una industria metalúrgica con el fin de recuperar y purificar ácidos.

4. Metodología Experimental

4.1. Descripción del equipo de difusión diálisis

Todos los experimentos realizados se han llevado a cabo mediante un sistema de purificación de ácidos de la empresa Mech-Chem Associates, Inc. Modelo AP-L05.

Las distintas partes que conforman el equipo —que siempre se encuentra dentro de la campana— se pueden advertir en la figura 8 y a partir de la explicación que se encuentra a continuación.

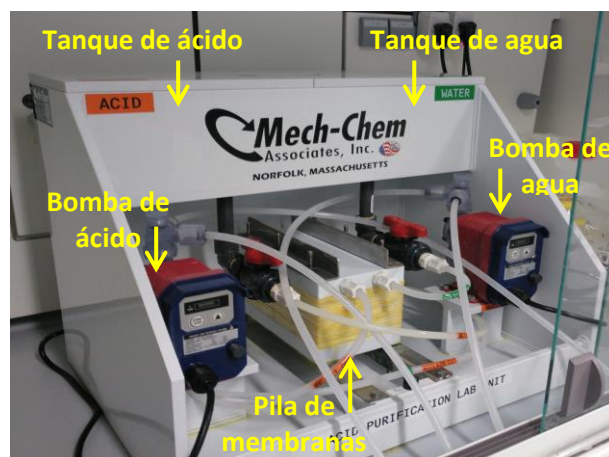


Figura 8. Sistema de purificación de ácidos de la empresa Mech-Chem Associates, Inc. Modelo AP-L05.

En la zona central hay una pila de 10 membranas de intercambio aniónico apiladas, modelo *AFX Anion Exchange membranes* de ASTOM, con un área cada membrana de 3x6 pulgadas —7,62 cm x 15,24 cm = 116,13 cm²—.

En la parte superior se encuentran dos tanques, uno para el agua (etiqueta verde) y el otro para el ácido (etiqueta naranja), con un volumen máximo de 6 litros cada uno.

Debajo de dichos tanques, se encuentran dos bombas que impulsan los fluidos a la pila de membranas; en donde se puede recircular a los tanques de ácido y agua, extraer fuera del sistema o hacer una purga de aire. Las bombas funcionan por pulsos (strokes/min), en los que se abren y cierran las válvulas con un pequeño pistón electromagnético que mueve un diafragma resistente a los ácidos.

Ambas bombas impulsan el mismo volumen. El flujo entre las dos bombas tiene una variación suficientemente pequeña como para no observar diferencias significativas en el rango de 5 a 15 strokes/min —rango más amplio que el que se utiliza en los experimentos—, razón por la cual un gráfico es representativo del flujo en ambas bombas. Este se puede observar en la figura 9.

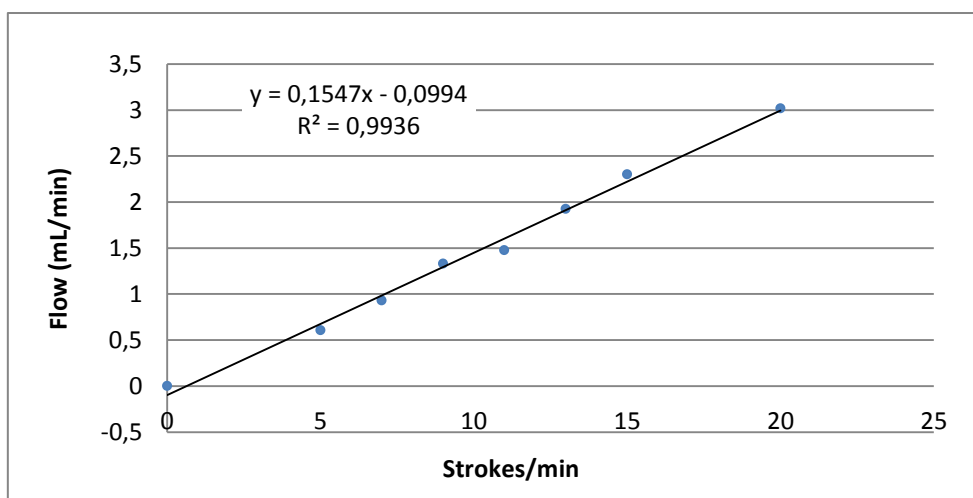


Figura 9. Representación gráfica del pulso de las bombas en función del caudal.

Finalmente, como se puede observar en la figura 10, debajo del sistema —y ya fuera de la campana— hay dos bidones, de residuos en este caso, para recoger los derivados del proceso de purificación. Así, hay uno para el agua y otro para el ácido.



Figura 10. Bidones donde se recogen los residuos a la salida del sistema de purificación de ácidos.

4.2. Condiciones generales de los experimentos

Primeramente, el protocolo de la planta se encuentra detallado en el Anexo I.

El objetivo de los experimentos de barrido con agua sintética es estudiar cómo afectan las relaciones de caudales a la retención de los distintos iones en disolución. Es por ello por lo que los caudales se varían de modo que se pueda investigar cómo afecta la relación caudal agua/ácido al proceso.

Así, se fija uno de los caudales (el del ácido) mientras que se varía el otro (el del agua); a fin de conseguir, por ejemplo:

- Mayor recuperación de ácido pero con más metales (caudal menor de 5 strokes/min).

- Menor presencia de metales (caudal mayor de 15 strokes/min).
- Compromiso entre los dos objetivos (caudal igual a 9 strokes/min).

En este caso, en todos los experimentos que se han llevado a cabo, el caudal de ácido ha sido siempre igual a 9 strokes/min. Por otro lado, en los barridos de agua sintética, el caudal de agua ha variado de 7 strokes/min a 11 strokes/min incrementándose de uno en uno; mientras que en los experimentos de agua real el caudal ha sido invariable e igual a 9 strokes/min.

En cuanto a las recogidas de muestras del experimento, en cuanto este se inicia, de las corrientes de la salida se recogen cada cierto tiempo alícuotas de aproximadamente 10 ml. De estas muestras se analiza el pH y la conductividad para poder establecer cuándo se ha alcanzado el equilibrio del experimento.

Además, se analizan externamente por el método de ICP para conocer la concentración de ácido, las trazas zinc y de arsénico —elementos cuya concentración es mayoritaria en la corriente inicial— o de impurezas de elementos metálicos y no metálicos minoritarios.

Al finalizar el experimento y si se cambia la composición de la disolución ácida, se realiza un proceso de limpieza antes de comenzar el siguiente experimento; ya que el equipo debe de estar limpio de cualquier impureza que pueda quedar en el sistema. Para llevarlo a cabo, primero se vacían los fluidos que hay en los dos tanques. Después se llenan ambos tanques de agua desionizada. A continuación, durante 10 minutos, se selecciona el caudal máximo (360 strokes/min), para así vaciar los tubos de ácido. Por último, se fija un caudal de 30 strokes/min para llevar a cabo el proceso de limpieza. Este se da por finalizado cuando el pH de las dos corrientes de salida es igual.

Respecto al mantenimiento del equipo, las membranas siempre se han de mantener húmedas a fin de evitar que pierdan sus propiedades. Para ello, hay que asegurarse de que siempre haya agua destilada en ambos compartimentos cuando no se realizan experimentos.

Cabe destacar que se debe vigilar que los tanques siempre estén llenos por encima de los 2 litros, ya que si no entra aire en el compartimento de membranas y el líquido no sale. En este caso se debe realizar una purga de aire.

4.3. Planificación de los experimentos

Lo primero que se debe remarcar es que los valores de las concentraciones que se dan a lo largo de este apartado son valores proporcionados por la empresa, mientras que en el apartado 5 se detallan los valores realmente medidos.

Las condiciones de caudales del agua y del ácido, el tipo de agua, así como el tiempo de operación aproximado para cada experimento, se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Especificación del tipo de agua, caudal de ácido, caudal de agua y tiempo de operación para cada experimento.

Experimento	Tipo de agua	Caudal ácido	Caudal agua	Tiempo de operación (h)
1	Sintética	9	7	31
2	Sintética	9	8	24
3	Sintética	9	9	24
4	Sintética	9	10	24
5	Sintética	9	11	24
Limpieza hasta que pH lado ácido igual pH lado agua				
6	Real: EMF	9	9	32
Limpieza 36 horas				
7	Real: SMF + Na ₂ S ₂ O ₃	9	9	32
Limpieza 36 horas				

Como se puede observar, primero se realizan experimentos en los que la disolución a tratar es un agua sintética, que se prepara en el laboratorio, para simular la composición del agua real. Cabe matizar que solo se tiene en cuenta, en este caso, el metal principal del agua real (el zinc) y que el arsénico se encuentra en su totalidad en forma de As (III). Esto se considera debido a una posible reducción con SO₃. De esta forma, en la disolución habrá H₃AsO₂⁺, que será rechazado por la membrana. En cuanto a la composición, esta es la siguiente: 220 g/l de H₂SO₄, 3,4 g/l de As (III) —se consigue a partir de meta-arsenito de sodio (NaAsO₂)— y 0,5 g/l de Zn —se obtiene a partir de ZnSO₄·7H₂O—.

Por otra parte, se realizan experimentos con muestras reales provenientes de la empresa. Sin embargo, difieren entre ellas en dos aspectos. La primera diferencia es que en el experimento 6, la muestra es de antes de aplicarle un proceso de microfiltración. En cambio, el experimento 7 se corresponde con la muestra tras el empleo de la microfiltración. La segunda disimilitud reside en la eliminación previa de impurezas, para lo que se debe añadir tiosulfato de sodio. La corriente de EMF tiene unos 8 g/l de As, por lo que la cantidad de a agregar sería muy elevada. Pero en la de SMF, tiene aproximadamente 3,4 g/l de As, así que esta se puede tratar con una cantidad razonable de tiosulfato de sodio (160 g Na₂S₂O₃·5H₂O/l disolución).

En la tabla 2 se recogen las composiciones aproximadas de cada elemento en estas aguas.

Tabla 2. Composición de las muestras de agua real.

Elemento	EMF	SMF
Pb (mg/l)	731,7	134,6
Fe (mg/l)	173,1	141,6
Zn (mg/l)	1824,6	555,7
Cd (mg/l)	305,8	113,6
Ni (mg/l)	37,2	4,7
As (mg/l)	7194,5	3750,3
Cu (mg/l)	260	69
Se (µg/l)	n.a.	n.a.

Hg ($\mu\text{g/l}$)	n.a.	n.a.
Cl (%)	12,3	11,8
F (mg/l)	1995	1601
H ₂ SO ₄ (%)	23	20

**n.a.: no analizable. El límite de cuantificación es de 30 ppm.*

Así, estas muestras de agua sintética y real se incorporan al tanque de ácido del equipo, mientras que en el otro tanque siempre hay agua desionizada.

En cuanto al tiempo de operación, este es de 24 horas, excepto para el experimento 1 de barrido con agua sintética y los de las muestras reales, que duran alrededor de 30 horas. Estos experimentos duran más debido a que el equilibrio se alcanza más tarde, ya que aún queda agua en el sistema al haber realizado antes un proceso de limpieza.

Finalmente, los experimentos de barrido se han realizado por triplicado y los de agua real por duplicado, para poder así incrementar el valor estadístico de los resultados.

4.4. Reacción con tiosulfato de sodio

El objetivo de esta reacción es eliminar las especies minoritarias —plomo, hierro, zinc, cadmio, níquel, arsénico, cobre, selenio, mercurio, cloro y flúor— de la corriente, mediante la adición de tiosulfato de sodio en la entrada de la microfiltración o en la salida. La aplicación del tratamiento de tiosulfato de sodio difiere en el nivel de reactividad según se aplica en una fase u otra.

Como ya se ha comentado, dado que la corriente de entrada de la microfiltración tiene, aproximadamente, una concentración de 8 g/l de arsénico; la cantidad de tiosulfato de sodio necesaria para purificar la disolución tendría que ser muy elevada. Sin embargo, tras la salida de la microfiltración, la corriente presenta una concentración de unos 3,4 g/l de arsénico; concentración que sí se puede tratar con una dosis de tiosulfato de sodio razonable. Es por este motivo por lo que se estudia incorporarlo a la salida de la microfiltración.

Cabe remarcar que las reacciones que tienen lugar en esta reacción se recogen en el Anexo II.

Según la bibliografía (documento confidencial), para dicha concentración inicial de arsénico se necesitarán 55,1 g de tiosulfato de sodio por cada litro de disolución a tratar, y se preparan 4 litros de esta mezcla.

La reacción se lleva a cabo siempre dentro de la campana y con protección de guantes y máscara, puesto que se desprenden gases nocivos. El reactor se introduce en un baño térmico a 90°C y a presión atmosférica durante, aproximadamente, 5 horas. Este reactor debe conectarse al lavador de gases, en el que se pondrá HClO₄. Al finalizar la reacción, se filtra por gravedad la disolución. Tras ello, se pone aire comprimido en la disolución durante 10 minutos —se oxida así el ácido sulfídrico (H₂S) a ácido sulfúrico (H₂SO₄)—. En la figura 11 se puede observar el montaje y en el Anexo III se encuentra detallado el protocolo.

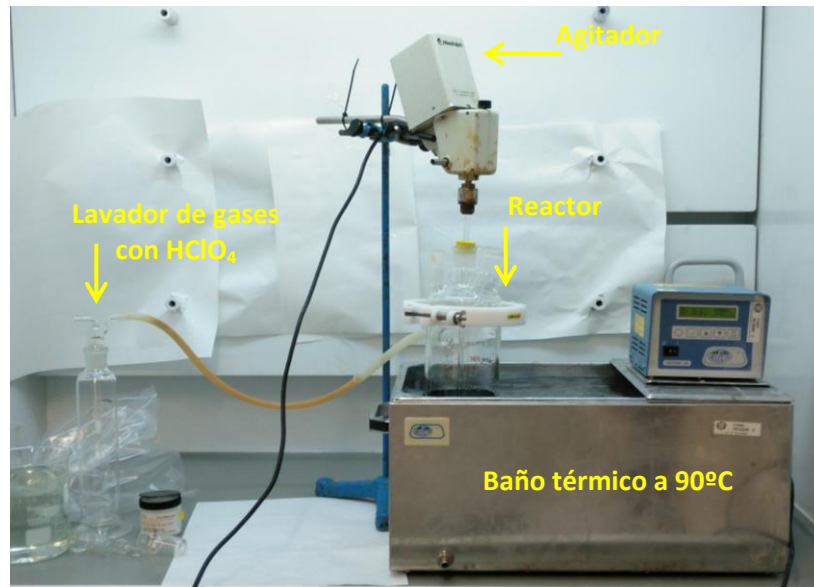


Figura 11. Montaje experimental de la reacción de muestra de SMF con tiosulfato de sodio.

4.5. Cálculos de parámetros e indicadores de operación experimentales

En este apartado se especifica cómo se calculan los diferentes valores experimentales que se utilizan a lo largo del trabajo.

1. La recuperación o el paso a través de la membrana del ácido y de los iones metálicos/no metálicos se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ de recuperación de ácido o fuga de metales} = \frac{Q_{\text{diff}} \cdot c_{\text{diff}}}{Q_{\text{diff}} \cdot c_{\text{diff}} + Q_{\text{dialy}} \cdot c_{\text{dialy}}} \cdot 100 \quad (9)$$

donde:

Q_{diff} : Caudal de diffusate o ácido recuperado (lado agua).

Q_{dialy} : Caudal de dialysate o residuo (lado ácido).

c_{diff} : Concentración de diffusate o ácido recuperado (lado agua).

c_{dialy} : Concentración de dialysate o residuo (lado ácido).

Y la representación del parámetro es en función de:

- Caudal "Flow rate (por sus siglas en inglés)" [$\text{L}/\text{m}^2 \text{ h}$]: cuando ambos son iguales.
- Ratio "Flow rate ratio" [water/feed] (por sus siglas en inglés): cuando fija uno y se varía el otro (barrido).

2. El rechazo se correspondería con la fórmula igual a:

$$\% \text{ de rechazo} = 100 - \% \text{ de recuperación de ácido o fuga de metales} \quad (10)$$

3. La concentración de ácido sulfúrico se calcula a partir de la concentración de sulfato analizado por ICP de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} w \frac{\text{g S}^{2-}}{1} - x \frac{\text{g Zn}}{1} \cdot \frac{1 \text{ mol Zn}}{65,38 \text{ g Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol ZnSO}_4}{1 \text{ mol Zn}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol ZnSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol S}^{2-}}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{32,065 \text{ g S}^{2-}}{1 \text{ mol S}^{2-}} = y \frac{\text{g S}^{2-}}{1} \\ y \frac{\text{g S}^{2-}}{1} \cdot \frac{1 \text{ mol S}^{2-}}{32,065 \text{ g S}^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{1 \text{ mol S}^{2-}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}} \cdot \frac{98,079 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = z \frac{\text{g H}_2\text{SO}_4}{1} \end{aligned} \quad (11)$$

4.6. Determinación de As

A la hora de fijar los objetivos de un experimento hay dos componentes importantes a tener en cuenta: el industrial y el científico. Este apartado se centra en el científico puesto que, actualmente, a la empresa solo le interesa conocer la concentración de arsénico total y no cuánto de este está en forma de As (III) o As (V).

Hasta el momento, en el laboratorio se habían usado tres métodos para intentar diferenciar ambas especies (cromatografía, valoración e ICP), sin embargo, los resultados obtenidos no cumplían tal finalidad. Por tanto, se recurrió a la colaboración con la Universidad de Barcelona. para crear un modelo PLS (*Partial Least Square*) que permitiese distinguir el As (III) del As (V).

Aunque sin entrar en detalles, puesto que la elaboración del modelo se realiza externamente, si se debe explicar a grandes rasgos el PLS. Se trata de un marco de modelado de datos multivariantes, útil para el análisis de múltiples relaciones entre uno o más conjuntos de variables medidas en algunos objetos. La idea básica es que busca encontrar el sentido multidimensional en el espacio de X que explica la dirección de la máxima varianza multidimensional del proceso. [26]

La elección de este método se basa en que es una buena alternativa porque es “robusto”, es decir, el modelo matemático no es muy alterado cuando se toman en cuenta nuevas muestras. Además, resuelve el problema de la multicolinealidad —altas correlaciones entre las variables predictoras—. También la realización de un análisis de datos ausentes sin necesidad de suprimirlos ni estimarlos. [26]

En cuanto a las características necesarias para llevar a cabo este tipo de modelo correctamente, son necesarias dos singularidades. Por un lado, el diseño de las concentraciones debe ser correcto. Por otro lado, la matriz de calibración debe reflejar lo que se puede encontrar después.

A fin de cumplir ambas particularidades, primero se elaboran patrones con concentraciones distintas de As (III) —obtenido del NaAsO_2 — y As (V) —conseguido a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —, de manera que sigan una correlación inversa o aleatoria, y con una base de H_2SO_4 2,2 M. Dichas combinaciones se recogen en la tabla 3.

Cabe destacar que en experimentos previos, se concluyó que la cantidad de ácido sulfúrico no afectaba, es por eso por lo que los experimentos ahora se realizan solo con base H_2SO_4 2,2 M.

Tabla 3. Combinaciones de As (III) y As (V) para los patrones sin Zn.

As (III) (g/l)	As (V) (g/l)
1	5
2	4
3	3
4	2
5	1
1	2
2	4
3	1
4	5
5	3
1	4
2	1
3	5
4	3
5	2
0,5	3,5
1	4
2	2
3,5	0,5
4	1

Para lograr una mayor semejanza con el agua real, se realizan también patrones que, además del arsénico en sus dos posibles formas mezcladas y por separado, incluyen una concentración de zinc igual a 0,5 g/l —se obtiene del $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —. La base, de nuevo, es 2,2 M de H_2SO_4 . Las concentraciones en este caso se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4. Combinaciones de As (III), As (V) y para los patrones que contienen Zn.

As (III) (g/l)	As (V) (g/l)
3,4	0
5	0
7	0
0	3,4
0	5
0	7
1,7	1,7
2,5	2,5
3,5	3,5

Todos estos patrones, junto con las muestras recogidas de un experimento de agua sintética, así como las de los experimentos de EMF y SMF —ya que el modelo PLS también se puede aplicar a las muestras de agua real—, se analizan en el espectrofotómetro. El rango de longitud de onda que se analiza va desde los 190 nm a 1100 nm y los espectros se obtienen con el programa HP 8453 UV-Vis. Una vez se tienen los espectros, estos se envían para que se elabore el modelo PLS.

5. Resultados

5.1. Estimación de condiciones de operación utilizando agua sintética

Para comenzar, a modo de resumen, la tabla 5 recoge las concentraciones iniciales y finales de ácido sulfúrico, arsénico y zinc, de todos los experimentos llevados a cabo, teniendo en cuenta que se han hecho por triplicado —la planificación se ha detallado en el apartado 4.2—.

En el Anexo IV se puede examinar la representación gráfica de la evolución de las concentraciones de los distintos de elementos del agua sintética que no se encuentran en este apartado.

Tabla 5. Concentración de H_2SO_4 , As y Zn inicial y final de cada experimento del barrido.

Experimento	Caudal agua/ácido (strokes/min)	Tiempo (h)	Concentración H_2SO_4 (g/l)		Concentración As (g/l)		Concentración Zn (g/l)	
			Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido
1	7/9	0	0,03	229,2	0,03	3,5	0,03	0,6
		31	142,6	99,5	1,0	2,6	0,02	0,6
2	8/9	0	0,03	250,8	0,03	3,3	0,03	0,6
		24	159,4	102,6	1,0	2,6	0,03	0,6
3	9/9	0	0,03	245,4	0,03	3,4	0,03	0,6
		24	155,0	103,6	1,1	2,6	0,01	0,7
4	10/9	0	0,03	258,1	0,03	3,4	0,03	0,6
		24	143,06	89,3	1,0	2,5	0,02	0,6
5	11/9	0	0,03	226,7	0,03	3,5	0,03	0,4
		24	132,7	78,6	0,6	2,6	0,03	0,5

La tendencia de los datos debería ser, en el caso del lado del ácido, a disminuir con el tiempo, mientras que en el lado del agua a aumentar. Esto sucede hasta alcanzar el equilibrio, momento en el que ambas convergen y se estabilizan.

Teniendo en cuenta estas premisas, la figura 12 recoge a modo de ejemplo el experimento 1, cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 strokes/min.

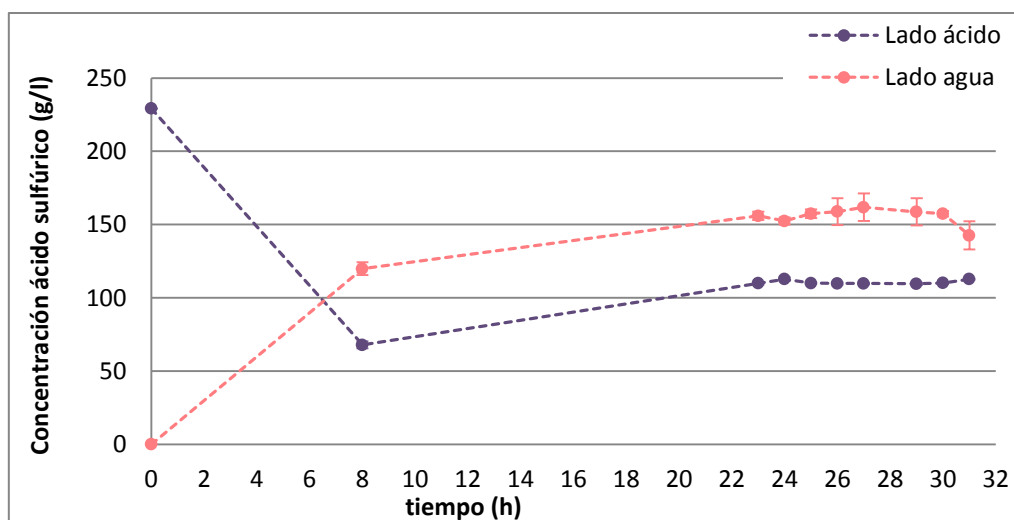


Figura 12. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 (experimento 1).

Se ha establecido que el tiempo mínimo para que el equipo de difusión diálisis esté estable tras el proceso de limpieza es de 23 horas. Sin embargo, se deja más tiempo para tener más puntos y ver así esa estabilidad en el tiempo. De hecho, durante el experimento, la duración se determina en función de cómo evoluciona el pH del lado del agua —que inicialmente es de aproximadamente 3,3— y la conductividad del lado del ácido —que en el punto de partida se encuentra fuera del rango de medición, que es 500 ms/cm—. Si estos varían menos del 5% respecto al punto anterior, se considera que está estable.

Si la figura 12 se compara con la figura 13, que refleja el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 strokes/min (experimento 4) —un ejemplo de un experimento de duración de 24 horas—, se puede observar que el equilibrio se alcanza más rápido; dado que no hay agua en el equipo al comenzar el experimento. En este caso, el equilibrio se alcanza, aproximadamente, transcurridas ocho horas.

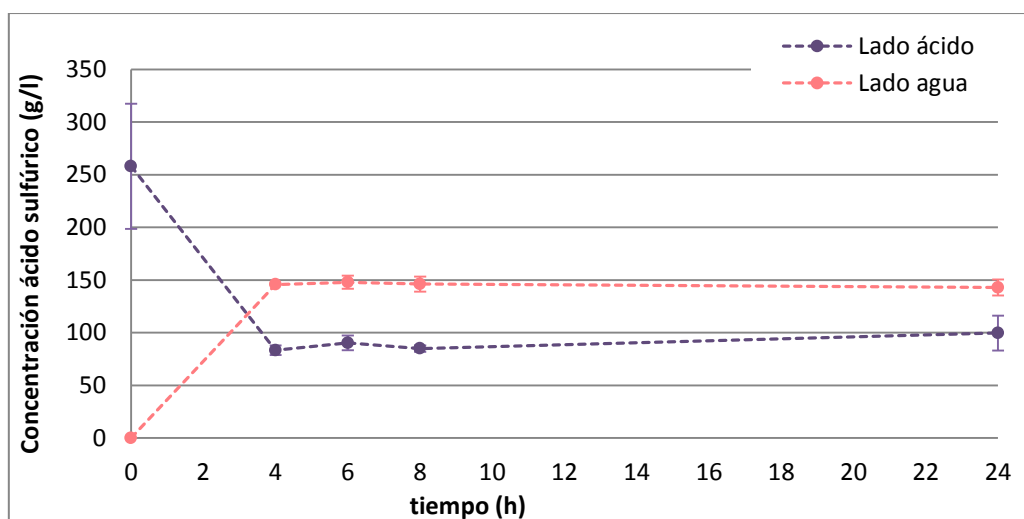


Figura 13. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 (experimento 4).

Otros aspectos importantes del experimento se pueden sustraer si se estudia la tabla 6 y la figura 14. En ella están representados los porcentajes de recuperación de ácido y la concentración de ácido en el lado del agua de los experimentos, en función del ratio caudal de agua/ácido; mientras que en la tabla 6 se recogen los valores exactos de esas variables.

Tabla 6. Caudal agua/ácido, ratio caudal de agua/ácido, porcentaje de recuperación de ácido y concentración de ácido de cada experimento del barrido.

Experimento	Caudal agua/ácido (strokes/min)	Ratio $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{ácido}}$	Recuperación ácido (%)	Concentración de ácido (g/l)
1	7/9	0,763	$53,7 \pm 5,6$	$160,8 \pm 14,7$
2	8/9	0,912	$57,9 \pm 1,2$	$160,0 \pm 2,2$
3	9/9	1,049	$61,7 \pm 0,8$	$152,3 \pm 10,6$
4	10/9	1,094	$63,8 \pm 0,5$	$146,3 \pm 5,0$
5	11/9	1,248	$63,6 \pm 4,2$	$126,5 \pm 7,2$

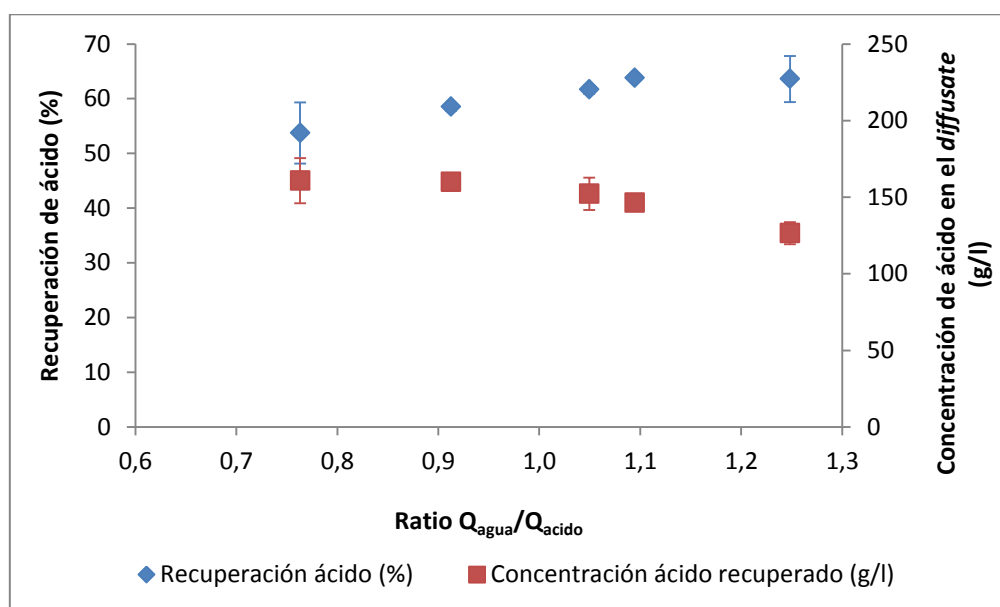


Figura 14. Representación gráfica del porcentaje de recuperación de ácido y de la concentración de ácido en el lado del agua (*diffusate*) vs el ratio agua/ácido de cada experimento del barrido.

Como se puede observar, el experimento en el que se recupera mayor porcentaje de ácido es aquel cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 strokes/min (experimento 4), si bien es verdad que es prácticamente igual que experimento de caudal agua/ácido de 11/9 strokes/min (experimento 5), aunque este tiene una mayor variabilidad. Esto es lógico, pues se debe recordar que a medida que se aumentan los experimentos, el caudal del lado del agua aumenta, por lo que el ratio de agua/ácido también lo hace (ver tabla 6). Este hecho conlleva un aumento de velocidad y, por tanto, que el fluido esté cada vez menos tiempo dentro del sistema, es decir, disminuye su tiempo de residencia. Si el tiempo de residencia disminuye, se incrementan las diferencias de concentraciones entre el lado del agua y del ácido y, por tanto, se produce un mayor flujo de iones del lado del ácido al lado del agua. [19, 21, 25]

Otra cuestión es la concentración de ácido, que actúa a la inversa. Se puede percibir que, a medida que el caudal de agua aumenta —y el ratio también—, la concentración de ácido disminuye. Esto significa que la mayor concentración de ácido se consigue en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 strokes/min (experimento 1). Parece ilógico que la recuperación de ácido aumente pero la concentración de ácido no lo haga; sin embargo, esto sucede ya que al trabajar a con altos caudales, los iones se diluyen cada vez más. Aún así, esto no significa que, en término de gramos o moles de iones, la cantidad que atraviese la membrana sea menor, de hecho es mucho mayor —ya que inicialmente se tienen en el lado del ácido 229 g/l de iones SO_4^{2-} y 458 g/l de iones H^+ —. [21]

Además, se aprecia que la variabilidad de los experimentos es mayor en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 strokes/min (experimento 1). Esto puede ser debido a que el primero, como ya se ha dicho, tarda unas horas en estabilizarse y cuando empieza a hacerlo, no lo hace exactamente en el mismo momento. Como se observa en la figura 12, incluso dentro de la zona de estabilidad, la tendencia de los puntos presenta mayor variabilidad que en el caso de la figura 13, donde se dibuja una línea de tendencia más constante. Así, mientras que en el primer experimento la estabilidad puede variar entre réplicas, a partir de este, que ya ha pasado suficiente tiempo, los resultados de los experimentos tienden a ser más similares.

En cuanto al resto de iones, los porcentajes de rechazo de zinc y de arsénico se encuentran representados también en función del ratio agua/ácido en la figura 15 y recogidos sus valores precisos en la tabla 7.

Tabla 7. Caudal agua/ácido, ratio caudal de agua/ácido y porcentajes de rechazo de zinc y de arsénico de cada experimento del barrido.

Experimento	Caudal agua/ácido (strokes/min)	Ratio $Q_{\text{agua}}/Q_{\text{ácido}}$	Rechazo zinc (%)	Rechazo arsénico (%)
1	7/9	0,763	$97,6 \pm 2,4$	$80,0 \pm 6,5$
2	8/9	0,912	$97,1 \pm 2,9$	$72,6 \pm 0,2$
3	9/9	1,049	$97,4 \pm 2,6$	$72,3 \pm 0,4$
4	10/9	1,094	$94,6 \pm 5,5$	$70,4 \pm 0,8$
5	11/9	1,248	$96,9 \pm 3,1$	$75,55 \pm 0,5$

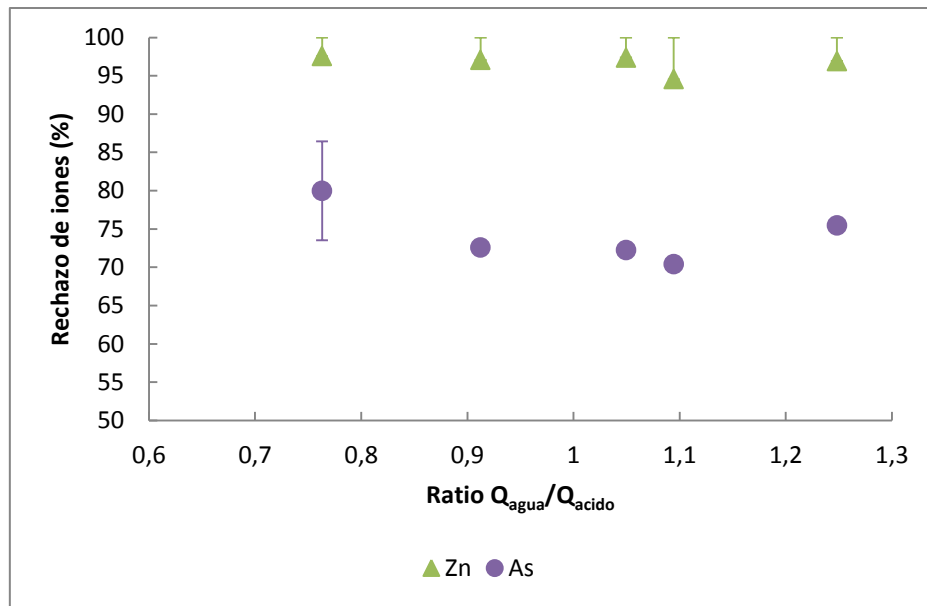


Figura 15. Representación gráfica del porcentaje de recuperación de zinc y arsénico vs el ratio agua/caudal de ácido en el lado del agua (*diffusate*).

Si se analizan ambas (tabla 7 y figura 15), se puede advertir que los rechazos de estos dos iones son similares a lo largo del barrido y no siguen una tendencia de disminución o aumento según el caudal del agua, como sí sucedía en el caso del ácido.

No obstante, surge una pregunta interesante y es que por qué el rechazo de arsénico es mucho más bajo si se compara con el del zinc. Esto es debido al tipo de membrana utilizada. En estos experimentos se trabaja con una membrana de intercambio iónico. Si se alude al apartado 3.2.1, para la recuperación de ácido, este tipo de membrana permite el paso de aniones y, a su vez, evita el paso de cationes —el Zn^{2+} —. Asimismo, es importante destacar que en el rango de pH con el que se trabaja en los experimentos —aproximadamente entre 3 y -0,5—, el arsénico tiene un comportamiento neutro — H_3AsO_3 —, por lo que no se ve afectado por las cargas de la membrana y también puede permear en este estado. De esta manera, el rechazo de zinc es prácticamente total, mientras que el arsénico puede pasar a través de la membrana, lo que hace que su rechazo sea menor. Pero si el rechazo de zinc no es completo se debe a que, a pesar de tener un carácter muy electropositivo, hay especies con Zn con cargas neutras y negativas en una cantidad pequeña — ZnSO_4 y $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ respectivamente—. Estos comportamientos se pueden observar en la figura 16.

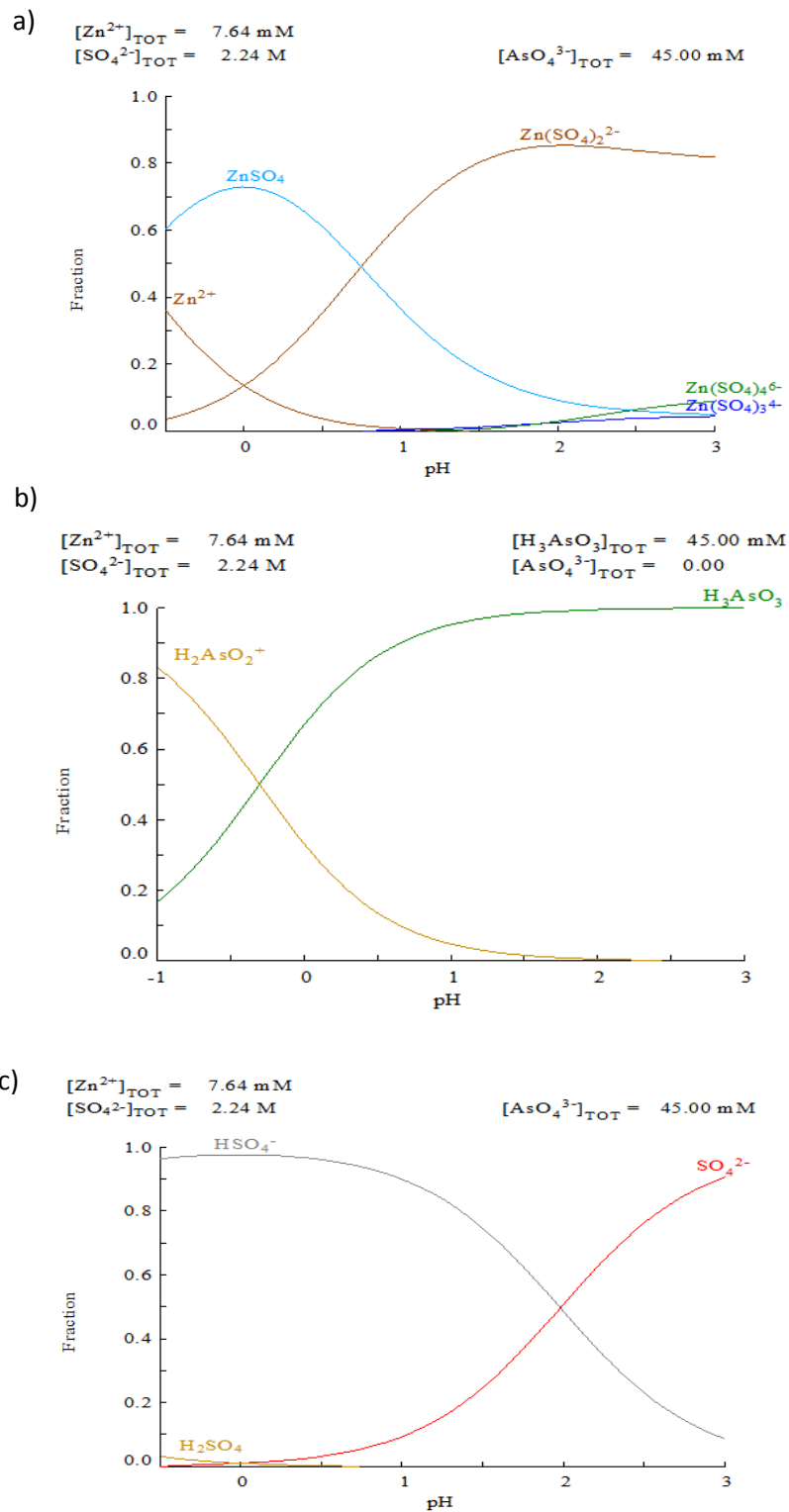


Figura 16. Diagrama de especiación del zinc (a), arsénico (b) y ácido sulfúrico (c).

Estos hechos se pueden constatar estudiando la evolución de la concentración de los dos iones a lo largo del tiempo del experimento 1, cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 strokes/min (figuras 17 y 18).

Por un lado, la tendencia del zinc es prácticamente constante en las 31 horas. Como el rechazo de zinc es prácticamente total, este no permea, siendo así su concentración en el lado del agua durante todo el tiempo cercana a 0,03 g/l. Similar, pero a la inversa, sucede en el lado del ácido. Al no traspasar la membrana, la concentración de Zn se mantiene cercana a la inicial de 0,63 g/l. Así pues, se puede considerar que el equilibrio se alcanza de nuevo alrededor de las 23 horas.

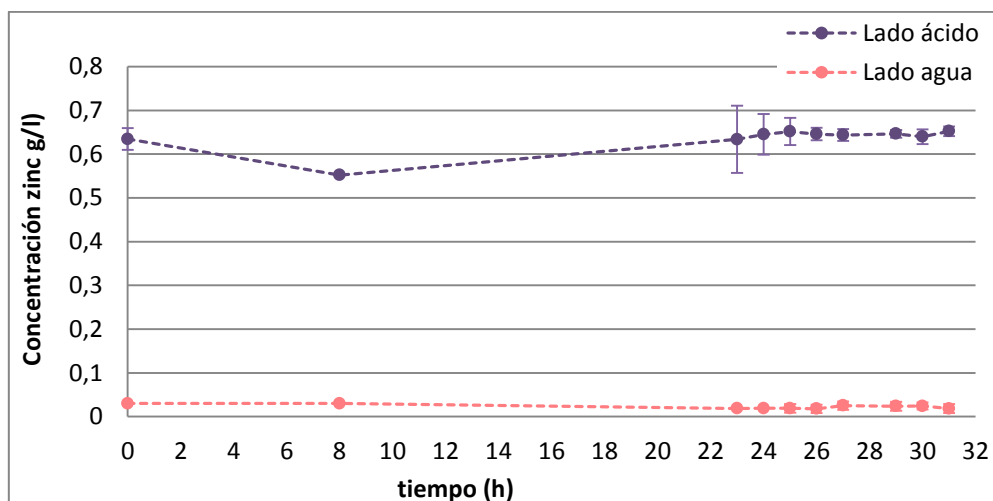


Figura 17. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 (experimento 1).

Por otro lado, la tendencia del arsénico es más similar a la del ácido sulfúrico, ya que sí permea parte del arsénico en la membrana —en el caso del experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 strokes/min (experimento 1) un 20%—. El equilibrio ahora se logra también cerca de las 23 horas.

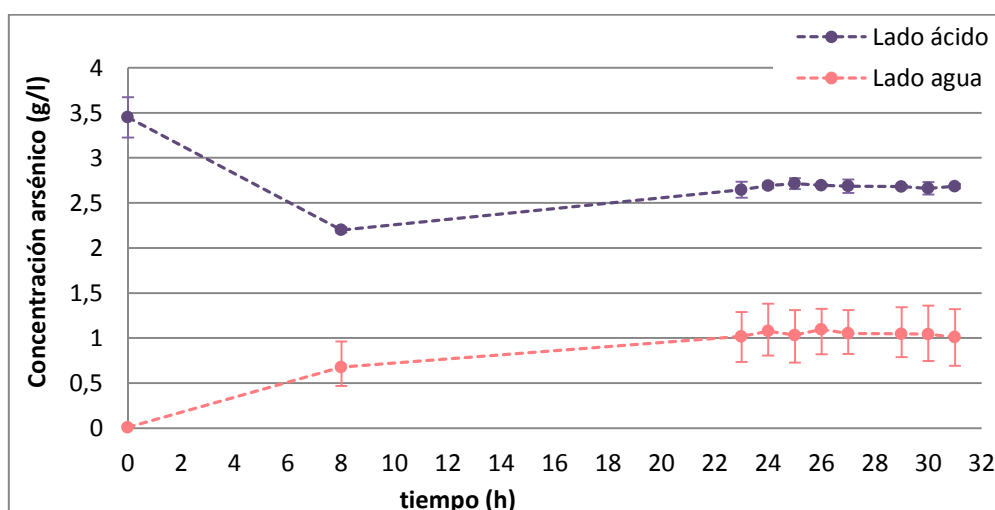


Figura 18. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 7/9 (experimento 1).

Así pues, en este caso sí vale la pena analizar con qué rapidez alcanza el equilibrio en el resto de experimentos. Por ejemplo, en la figura 19 —que recoge el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 strokes/min (experimento 4)— se puede apreciar que, como en el caso del ácido, se alcanza el equilibrio mucho antes, aproximadamente a las 8 horas.

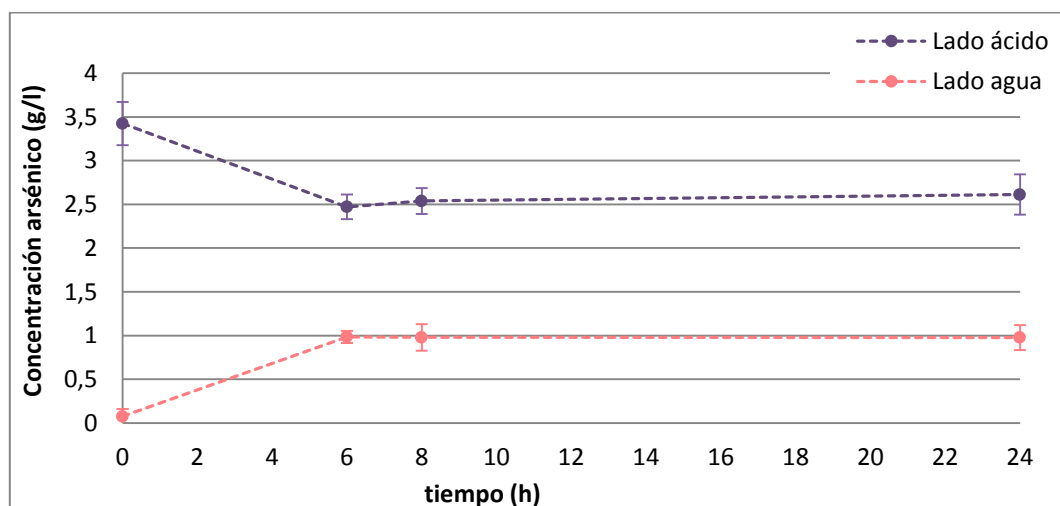


Figura 19. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 (experimento 4).

Por último, una vez analizadas todas estas cuestiones, se deben tener en cuenta los objetivos fijados para la realización del trabajo —detallados en el apartado 2.1—. En este apartado se concretaría la búsqueda de las condiciones óptimas para separar de manera eficiente el ácido sulfúrico, pero con la menor presencia de impurezas posible, de un agua sintética similar al agua real de la industria.

Como se ha estudiado, el rechazo del zinc y del arsénico es muy similar en todos los experimentos. Por lo tanto, las dos variables determinantes para especificar las características de operación serían el porcentaje de recuperación del ácido sulfúrico y su concentración. Y esto se consigue logrando un equilibrio, puesto que ambas variables se relacionan de manera inversa —se debe recordar que mientras que el porcentaje de recuperación aumenta con el ratio de caudales, la concentración disminuye—. Como ya se ha dicho, el mejor porcentaje se da en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 strokes/min (experimento 4), pero la mayor concentración de ácido se ha conseguido con el caudal agua/ácido de 8/9 strokes/min (experimento 2). Parece que con el caudal agua/ácido de 9/9 strokes/min (experimento 3) se lograría el equilibrio entre ambas. Esto concuerda con las conclusiones de Lin y Lo [22], que determinaron que la recuperación de ácido era óptima cuando la relación de caudales era 1:1.

Teniendo en cuenta estos resultados, el siguiente paso es analizar las muestras de agua real de EMF y SMF, trabajando con un caudal de 9 strokes/min, tanto en el lado del agua como en el del ácido —como en el experimento cuyo caudal de agua/ácido es de 9/9 strokes/min (experimento 3)—.

5.2. Agua real: entrada de microfiltración (EMF)

Como en el caso anterior, a modo de resumen, la tabla 8 recoge la concentración inicial y final de ácido sulfúrico, arsénico y zinc, del experimento de EMF, teniendo en cuenta que se ha hecho por duplicado —la planificación se ha detallado en el apartado 4.2—.

Tabla 8. Concentración de H_2SO_4 , As y Zn inicial y final de EMF.

Experimento	Tiempo (h)	Concentración H_2SO_4 (g/l)		Concentración As (g/l)		Concentración Zn (g/l)	
		Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido
EMF	0	0,03	422,41	0,03	4,98	0,03	1,44
	32	284,14	185,90	1,61	4,18	0,05	1,66

Considerando los datos obtenidos del barrido de agua sintética, la cual se parece a la real, se estima que la tendencia de las concentraciones de las distintas especies ahora tiene que seguir una tendencia similar a la descrita en apartado anterior.

Así pues, si se observa la figura 20, que recoge la concentración de ácido sulfúrico a lo largo del tiempo en ambos lados, se puede concluir que, efectivamente, la tendencia es semejante a los experimentos del barrido. También ahora el equilibrio se alcanza cerca de las 23 horas, debido a la presencia de agua destilada en el sistema tras el proceso de limpieza.

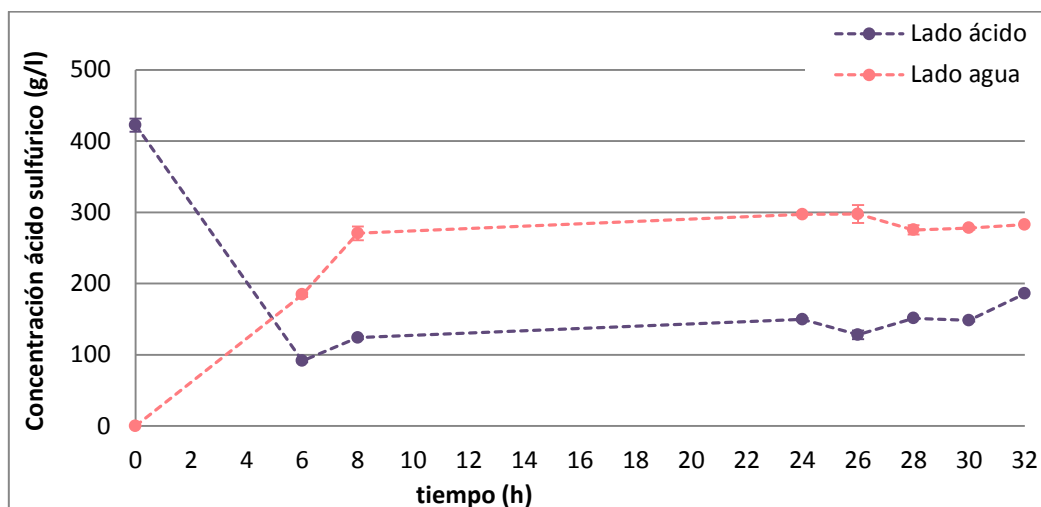


Figura 20. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento de EMF.

Sin embargo, se puede destacar una disimilitud que radica en las concentraciones. Si se comparan las concentraciones de este experimento con el experimento 3 del barrido —ya que tienen los mismos caudales de agua/ácido de 9/9 strokes/min—, la concentración de ácido sulfúrico inicial es de, aproximadamente, 180 g/l más ahora que en el caso del agua sintética —422,4±9,2 y 245,4±33,5 g/l respectivamente—. Es por esta razón por la que las concentraciones finales en ambos lados son mayores y, en concreto: en el lado del agua, la concentración en el barrido alcanzada en el equilibrio es igual a 155,0±1,1 g/l y en EMF

284,1±0,2 g/l; en el lado del ácido, en el experimento 3 es de 103,6±17,2 g/l y en EMF 185,9±1,7 g/l.

Por último, es importante remarcar que, al tratarse de un experimento con muestras reales, es lógico que las curvas de equilibrio no sigan una recta constante perfecta como en la teoría, sino que oscilen en torno al equilibrio.

En cuanto al zinc y al arsénico, ocurre como el ácido sulfúrico: sus concentraciones a lo largo del tiempo también siguen una tendencia similar a la de los experimentos del barrido. Estas están representadas en las figuras 21 y 22.

La diferencia destacable con el experimento de agua sintética de caudal agua/ácido de 9/9 strokes/min (experimento 3) vuelve a encontrarse en las concentraciones. Al ser mayores las concentraciones iniciales, también lo son las finales. En el caso de zinc, la concentración en el lado del ácido inicial de EMF es de 1,4±0,03 g/l y en el experimento 3 de 0,6±0,01 g/l. Y, mientras que al final era de 0,7±0,04 g/l en este último, en el de EMF es aproximadamente 1,7±0,01 g/l. Es decir, una diferencia de 1 g/l. Y en cuanto al arsénico, su concentración inicial en el lado del ácido ahora es de 5,0±0,1 g/l, acabando con 4,2±0,03 g/l, pero en el experimento 3 empezaba con 3,4±0,1 g/l y finalizaba con 2,6±0,1 g/l. En este caso habría una diferencia de alrededor 0,8 g/l. En el lado del agua, el agua real termina con una concentración igual a 1,6 g/l y el agua sintética con 1,1 g/l, por lo que la diferencia es menor —0,5 g/l—.

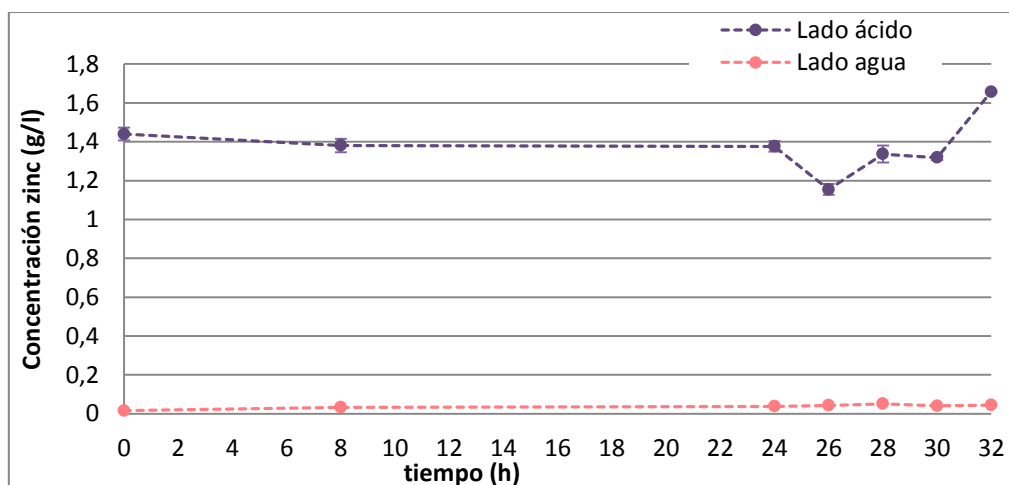


Figura 21. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento de EMF.

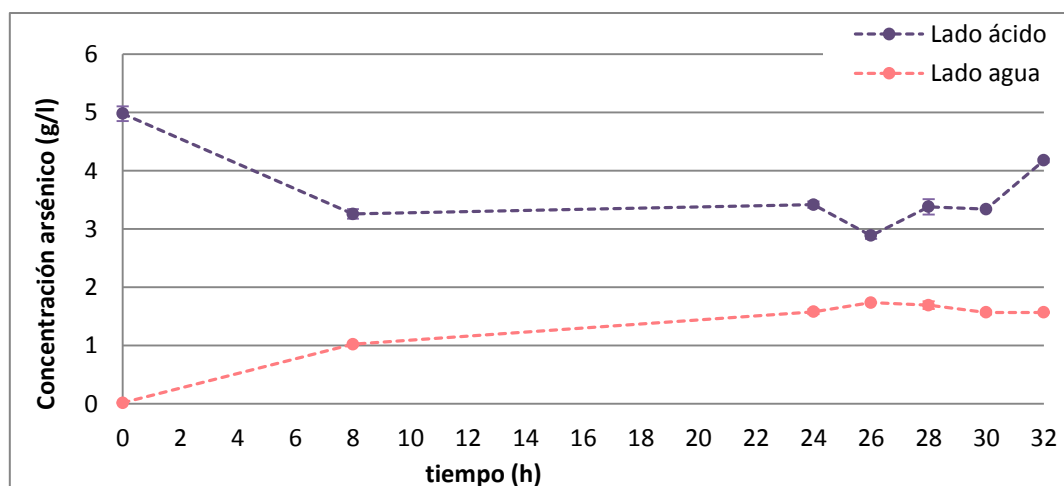


Figura 22. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento de EMF.

El porcentaje de recuperación de ácido, así como su concentración en el lado del agua y los porcentajes de rechazo de Zn y As, obtenidos tras el proceso de diálisis de 32 horas para el agua real; se discuten en el siguiente apartado, para poderlos comparar de esta manera con los resultados obtenidos de la corriente SMF.

5.3. Agua real: salida de microfiltración (SMF)

En este caso, antes de analizar los resultados, se debe tener en cuenta la realización de la reacción con tiosulfato de sodio descrita en el apartado 4.4.

En la figura 23 se recogen las fases de la reacción. El primer cambio de color que se da, es de marrón claro a una mezcla de marrón oscuro y verde (números 1 y 2). Esto sucede pasados los primeros minutos de reacción. Cuando pasan, aproximadamente, los primeros 30 minutos, la mezcla vuelve a ser marrón clara pero, esta vez, presenta precipitados negros (número 3). Pasada la primera hora, la mezcla es amarilla, con precipitados de color marrón oscuro en el fondo de la mezcla (número 4). Conforme va pasando el tiempo, la mezcla va adquiriendo un color cada vez más claro, hacia la transparencia incluso, así como el volumen de precipitado va en aumento. Finalmente, en el número 5 se aprecia la mezcla cuando se da por finalizada la reacción tras 5 horas: se trata un precipitado de color marrón claro en el fondo de una disolución bastante transparente.

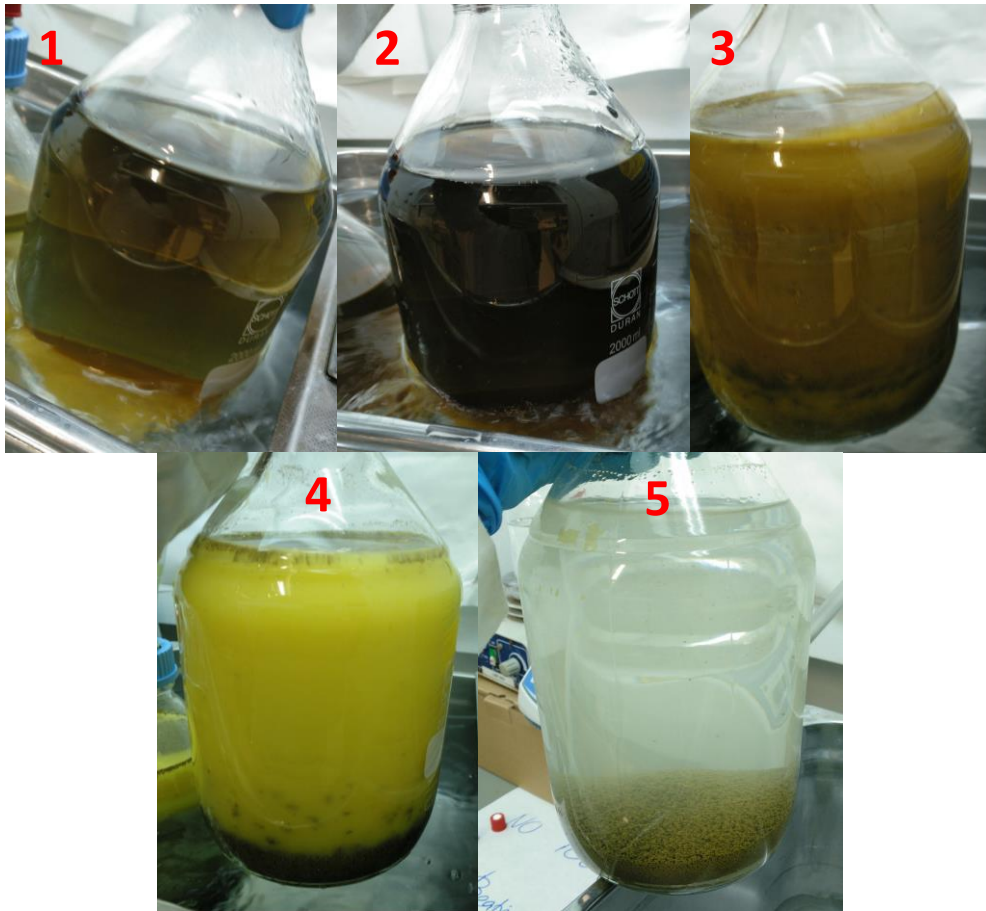


Figura 23. Secuencia de colores de la reacción de la corriente de SMF con tiosulfato de sodio.

La mezcla se deja abierta durante la noche y el resultado es el de la figura 24. Tras aproximadamente 24 horas, la mezcla luce prácticamente transparente con el precipitado del día anterior en el fondo.

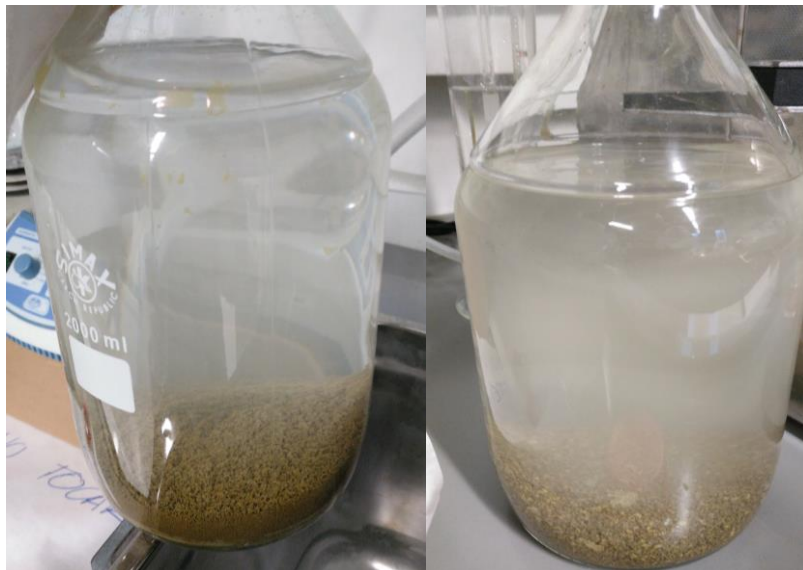


Figura 24. Aspecto de la disolución de SMF tras ser tratada con tiosulfato de sodio (duplicado).

Esta reacción se ha realizado en botellas de vidrio de capacidad de 2 litros cada una (son las que se observan en las figuras de este apartado).

Como se puede ver en la figura 24, el aspecto de ambas es bastante similar. La única diferencia puede residir en que el precipitado de la mezcla de la izquierda es más fino y en la de la derecha tiene más forma, y que la de derecha está un poco más turbia. Sí es más relevante la diferencia de concentraciones de los iones en ambas. Por ejemplo, la concentración de ácido sulfúrico en la primera reacción es de 307,30 g/l y en la segunda de 254,98 g/l. Esto es debido a que es muy difícil que la reacción transcurra siempre exactamente de la misma manera. Así pues, para la representación de resultados se ha realizado el promedio de los datos obtenidos de ambas muestras.

De nuevo, en la tabla 9 se recogen las concentraciones de ácido sulfúrico, arsénico y zinc iniciales y finales, pero esta vez del experimento SMF —la planificación se ha detallado en el apartado 4.2—.

Tabla 9. Concentración de H_2SO_4 , As y Zn inicial y final de SMF.

Experimento	Tiempo (h)	Concentración H_2SO_4 (g/l)		Concentración As (g/l)		Concentración Zn (g/l)	
		Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido	Lado agua	Lado ácido
SMF	0	0,03	281,14	0,03	2,78	0,03	0,52
	32	34,11	175,42	0,18	2,12	0,02	0,44

En este caso, teniendo en cuenta todo lo analizado hasta ahora, se espera que la evolución de la concentración de los distintos elementos siga la tendencia que tienen en el barrido y la microfiltración. De nuevo, la diferencia residiría en las concentraciones.

Para ello, si se observa la figura 25, donde se representa la concentración de ácido sulfúrico a lo largo del tiempo en ambos lados, se puede determinar que, ciertamente, la tendencia es similar al resto de experimentos. Ahora el equilibrio se vuelve a alcanzar alrededor de las 23 horas.

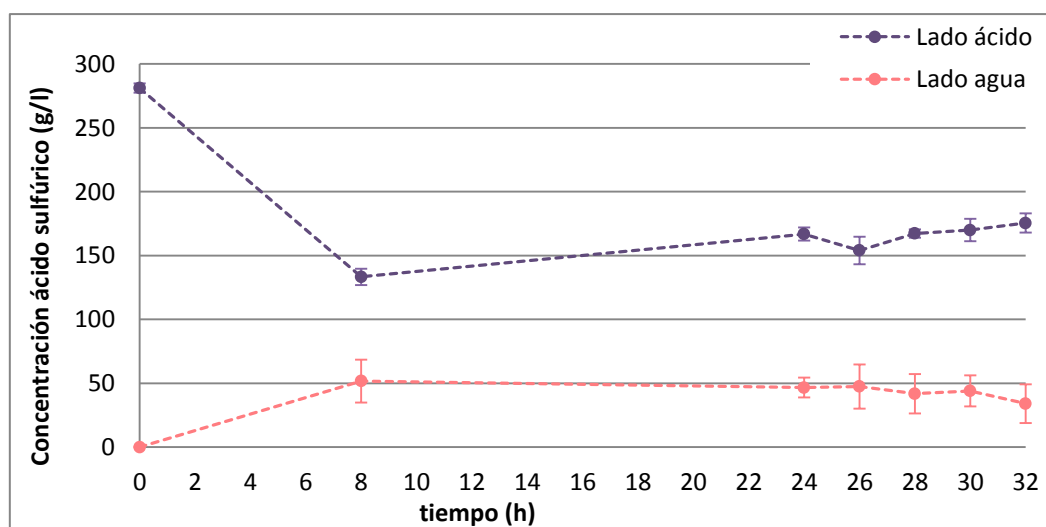


Figura 25. Representación gráfica final de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento SMF.

Obviamente las concentraciones han variado. Mientras que en el experimento de EMF, la concentración inicial de ácido sulfúrico en el lado del agua es de $422,4 \pm 9,2$ g/l, en el de SMF es de $281,1 \pm 3,7$ g/l. Sin embargo, esta diferencia se reduce en la concentración obtenida tras las 32 horas: en EMF se acaba con $185,9 \pm 1,7$ g/l y en SMF $175,4 \pm 7,5$ g/l —30 g/l de diferencia—. En el lado del agua, EMF acaba con $284,1 \pm 0,2$ g/l, y SMF acaba con $34,1 \pm 15,1$ g/l. Aquí sí que la diferencia es grande, alrededor de 250 g/l.

Respecto al zinc y al arsénico, sucede lo mismo que en el ácido sulfúrico, esto es, la tendencia de las concentraciones en el tiempo son similares pero las concentraciones varían. Dichas concentraciones se encuentran representadas en las figuras 26 y 27.

La diferencia en las concentraciones iniciales reside en la reacción de tiosulfato de sodio. Con ella se busca eliminar impurezas minoritarias, como el arsénico, y esto se ha conseguido. La concentración inicial de arsénico en la muestra real de EMF es de $5,0 \pm 0,1$ g/l, en tanto que en la de SMF es de 2,8 g/l. Asimismo ocurre con el zinc, que se comienza en EMF con $1,1 \pm 0,03$ g/l y en SMF con 0,5 g/l. Esto afecta pues a las concentraciones finales obtenidas. En el lado del ácido de SMF, se obtienen $2,1 \pm 0,1$ g/l de arsénico y $0,6 \pm 0,02$ g/l de Zn —frente a $4,2 \pm 0,03$ g/l de As y $1,7 \pm 0,01$ g/l de Zn en EMF—. A su vez, en el lado del agua, en EMF se acaba con una concentración de 1,6 g/l de arsénico y en SMF $0,2 \pm 0,01$ g/l. En cambio, en el caso del zinc se obtiene 0,02 g/l en SMF y 0,05 g/l en EMF. Sin embargo, al llevar a cabo la reacción con tiosulfato de sodio se ve que no solo disminuye el arsénico o el zinc, sino que también lo hace la concentración de ácido sulfúrico.

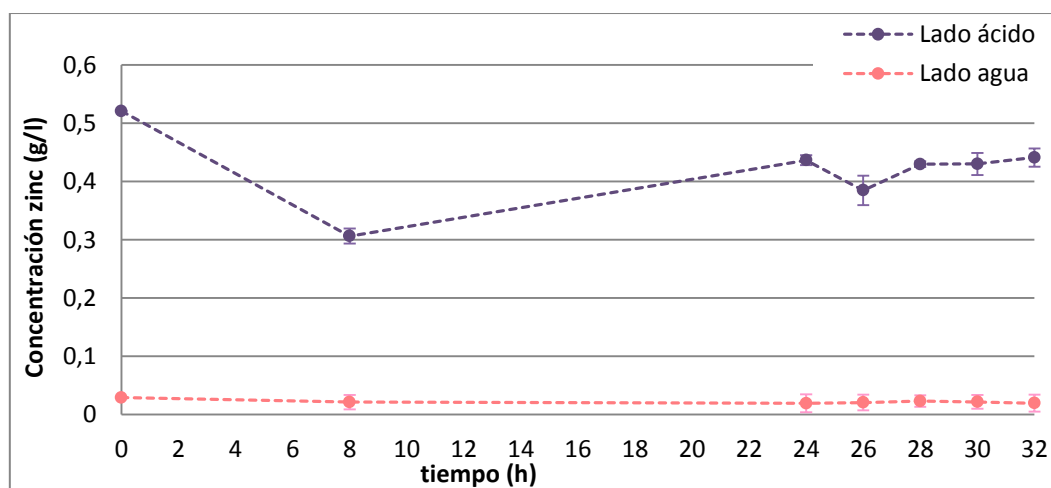


Figura 26. Representación gráfica final de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento SMF.

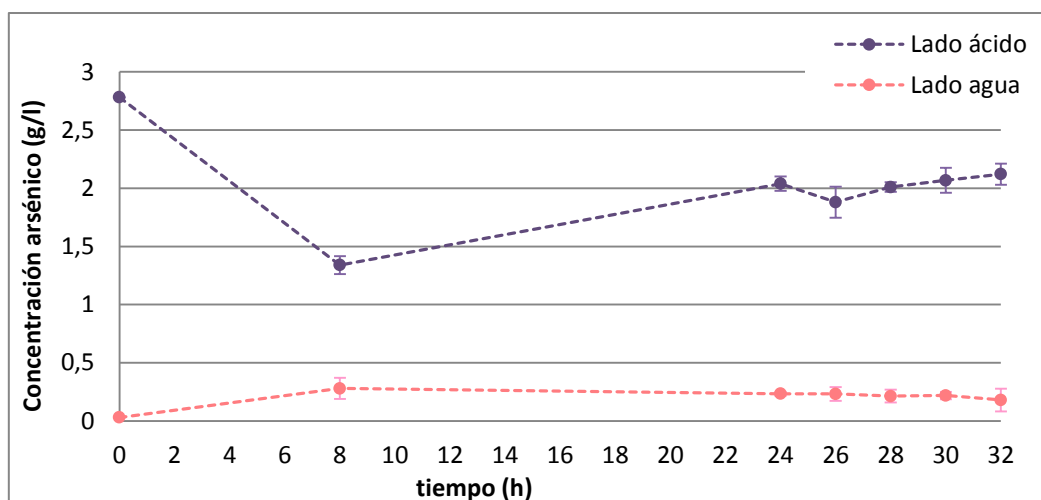


Figura 27. Representación gráfica final de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento SMF.

Una vez estudiadas las similitudes y diferencias de las concentraciones a lo largo del tiempo y, a fin de determinar qué corriente industrial proporcionará mayor recuperación de ácido sulfúrico —si EMF o SMF—. Se recogen en la tabla 10 los valores de la recuperación del ácido así como su concentración para los experimentos de EMF y SMF respectivamente.

Tabla 10. Porcentaje de recuperación de ácido y concentración de ácido de los experimentos de agua real.

Experimento	Recuperación ácido (%)	Concentración de ácido (g/l)
EMF	$67,9 \pm 0,1$	$283,8 \pm 1,3$
SMF	$27,8 \pm 17,8$	$45,7 \pm 11,0$

Así pues, se puede determinar que si no se aplica el proceso de microfiltración, la recuperación de ácido y su concentración son mucho mayores. Se trata de una diferencia de recuperación de un $67,9 \pm 0,1\%$ en el experimento de EMF frente a un $27,8 \pm 17,8\%$ en SMF. La desigualdad también es elevada en la concentración de ácido, puesto que en EMF es de $283,8 \pm 1,3$ g/l y en SMF se obtienen $45,7 \pm 11,0$ g/l. Esto es debido a que, la concentración inicial también difiere —en EMF es de $422,4 \pm 9,2$ g/l y en SMF $281,1 \pm 3,7$ g/l—. Al partir de una concentración inicial mayor en EMF que en SMF, se obtiene, por tanto, una mayor en el equilibrio. Si esto ocurre es debido a que en SMF se incluye la reacción de tiosulfato de sodio, con la que, como ya se ha nombrado, se busca eliminar impurezas, disminuyendo así las concentraciones. Es decir, al intentar disminuir la cantidad de contaminantes con la microfiltración, el ácido se ve afectado.

Asimismo, se pueden recoger de manera similar los datos para el arsénico y el zinc en la tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de rechazo de y concentración de zinc y arsénico de los experimentos de agua real.

Experimento	Rechazo zinc (%)	Rechazo arsénico (g/l)
EMF	$96,7 \pm 3,3$	$65,2 \pm 0,1$
SMF	$95,3 \pm 4,7$	$87,0 \pm 8,1$

En estos casos, el porcentaje de rechazo del zinc es un poco menor en el experimento de SMF, pero prácticamente son iguales, ya que la variación es de, aproximadamente, un 1%. Sin embargo, el rechazo de arsénico sí varía notablemente. Mientras que en el experimento de EMF se da un $65,2 \pm 0,1\%$ de rechazo de arsénico, en SMF hay un $87,0 \pm 8,1\%$. Esto significa que hay más de un 20% de diferencia en el rechazo de este elemento al aplicar un proceso u otro. Esto sucede dado que al haber menor concentración inicial de arsénico en el experimento de SMF que en el de EMF, se da un menor transporte en la membrana durante las 32 horas del experimento. Si existe menor transporte, el rechazo aumenta. [23]

Finalmente, en la tabla 12 se recogen las concentraciones en el tiempo inicial y final, así como los porcentajes de rechazo, para el resto de elementos minoritarios —que son Cd, Cu, Fe, Ni, Se y Na—.

Tabla 12. Concentración de Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Se y Na inicial y final de cada experimento.

Elemento	Tiempo (h)	EMF			SMF		
		Lado agua	Lado ácido	Rechazo (%)	Lado agua	Lado ácido	Rechazo (%)
Cadmio ($\mu\text{g/l}$)	0	<30*	388789,1	99,96	<30	69681,1	99,96
	32	32609,2	356666,7		1600,4	67542,4	
Cobre ($\mu\text{g/l}$)	0	<30	95826,6	99,99	<30	742,3	99,77
	32	<30	93022,6		<30	79,6	
Hierro ($\mu\text{g/l}$)	0	<30	139665,2	100,00	<30	76525,1	100
	32	999,7	138904,5		<30	75244,3	
Níquel ($\mu\text{g/l}$)	0	<30	32049,0	99,90	<30	3395,2	100
	32	690,1	31821,0		<30	3712,5	
Plomo ($\mu\text{g/l}$)	0	<30	6937,1	99,64	<30	4870,0	99,86
	32	1081,3	3549,3		100	5175,0	
Selenio ($\mu\text{g/l}$)	0	<30	9310,0	99,54	<30	4156,3	99,89
	32	27420,0	29605,0		<30	1400,8	
Sodio (mg/l)	0	0,03	1689,4	99,15	<30	<30	99,00
	32	963,3	132,2		<30	<30	

**Límite inferior de detección del ICP-OES*

Como se puede observar, excepto para el caso del sodio, las concentraciones finales obtenidas para todos los componentes minoritarios son bajas, dado que se parte de concentraciones ya pequeñas —se debe resaltar que la medida en este caso es $\mu\text{g/l}$, menos el sodio, y hasta ahora se hablaba de g/l —. Debido a ello, se puede considerar que son concentraciones prácticamente constantes. En cuanto al porcentaje de rechazo de cada elemento, estos son todos elevados. Esto es debido a que, como ocurre con el zinc, los cationes de estos componentes no permean la membrana, haciendo que los rechazos sean prácticamente totales.

Por lo tanto y, a modo de conclusión, según sea el objetivo final se aplicará o no el proceso de microfiltración. Teniendo en cuenta que los rechazos de zinc y de los componentes minoritarios —que son Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Se y Na— son altos, y que sus concentraciones se pueden considerar prácticamente constantes, las variables a tener en cuenta son: el

porcentaje de recuperación de ácido, la concentración de este, el porcentaje de rechazo del arsénico y su concentración. Así, si lo que se busca es la máxima eficiencia para la recuperación de ácido con una alta concentración de este, no se debe aplicar el proceso de microfiltración. Sin embargo, si lo que se quiere es el máximo rechazo de arsénico, se tiene que aplicar el proceso de microfiltración con la consiguiente reacción con tiosulfato de sodio.

Estos resultados siguen la línea de las investigaciones llevadas hasta ahora en la materia por científicos. Como se ha nombrado, Tongwen y Weihua [21] habían conseguido recuperaciones de ácido del 66-72% con DD; y Jeong et al. [25] habían logrado porcentajes de rechazo de metales como el Ni y el Fe del 99% y 96% respectivamente. Respecto a experimentos realizados por K. Marquez [10] en el mismo equipo del laboratorio, estos se realizaban en cerrado, obteniéndose de esta manera porcentajes de recuperación de ácido en torno al 49%. Al realizar ahora los experimentos en abierto de las muestras reales, se constata que de esta forma se obtienen mejores resultados, puesto que ese porcentaje de recuperación puede aumentar hasta el 65,2%.

5.3. Modelo PLS

A modo de ejemplo, en la figura 28 se representan las absorbancias de diferentes muestras, en función de una longitud de onda, que varía entre 190 y 220 nm. Por un lado, las líneas negras se corresponden con muestras de patrones de mezclas, realizadas antes de llevarse a cabo este trabajo. Por otro lado, las líneas rojas son de muestras recogidas en el barrido de agua sintética. Concretamente, son las muestras de los experimentos donde se ha variado la realación de cuadal agua/ácido de 7/9 hasta 11/9 strokes/min (experimentos 1 a 5), de ácido a las 0 y 24 horas, y de agua a las 24 horas; es decir, los puntos inciales y finales. Estas estaban saturadas, así que se tuvieron que diluir con un factor de dilución igual a 5. Asimismo hubo de proceder con las muestras iniciales de agua real, que coinciden con las líneas azules. De estas, 4 son de muestras de distintos tanques de agua real a la que no se le ha aplicado el proceso de microfiltración, y 1 de después de la aplicación de la microfiltración.

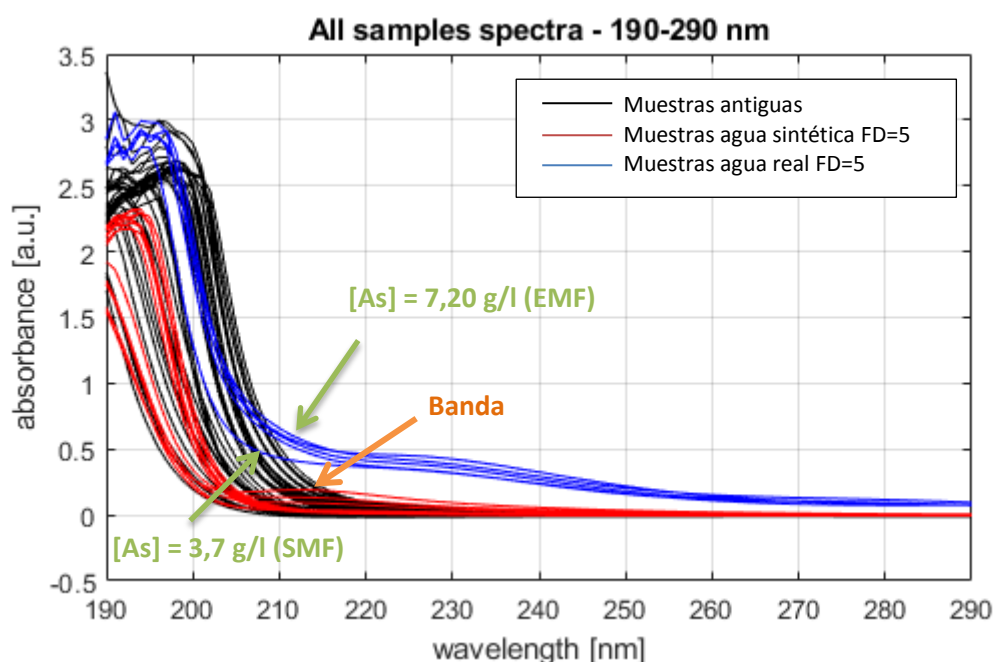


Figura 28. Representación gráfica del espectro de ultravioleta visible.

De los espectros obtenidos por UV-visible, se obtienen tres conclusiones. La primera, que los espectros de las muestras reales presentan una absorbancia más grande que las muestras sintéticas. Esto se debe a la composición química diferente entre las muestras sintéticas y reales, así como a la elevada concentración de arsénico. La segunda es que los espectros de las muestras sintéticas se parecen a los patrones, pero hay una banda alrededor de 215 nm que no se encuentra en los espectros de estos patrones. Esta banda aparece cuando la concentración de Zn es menor que el límite cuantificable y la concentración de As es baja. La tercera y última es que se pueden observar las diferencias entre los espectros de EMF y SMF o lo que es lo mismo, las diferentes concentraciones de As total. EMF tiene aproximadamente, una concentración de 7,2 g/l y SMF 3,75 g/l. Empero, no permite cuantificar la cantidad de As (III) y As (V) por separado.

Así, a partir de estos espectros —líneas negras y rojas— se obtiene el modelo PLS para las muestras sintéticas. En la figura 29 se encuentra el gráfico del modelo, el cual indica la correlación entre los valores de concentración de As medidos experimentalmente y sin diluir, con las predicciones por validación cruzada del modelo PLS.

Cabe destacar que hay una buena correlación —la R^2 es igual a 0.967—, y un error de validación cruzada de 186.3 mg/l. Sin embargo, la predicción de muestras reales con este modelo no es fiable, ya que los espectros de las muestras de agua real difieren mucho de los de las muestras sintéticas.

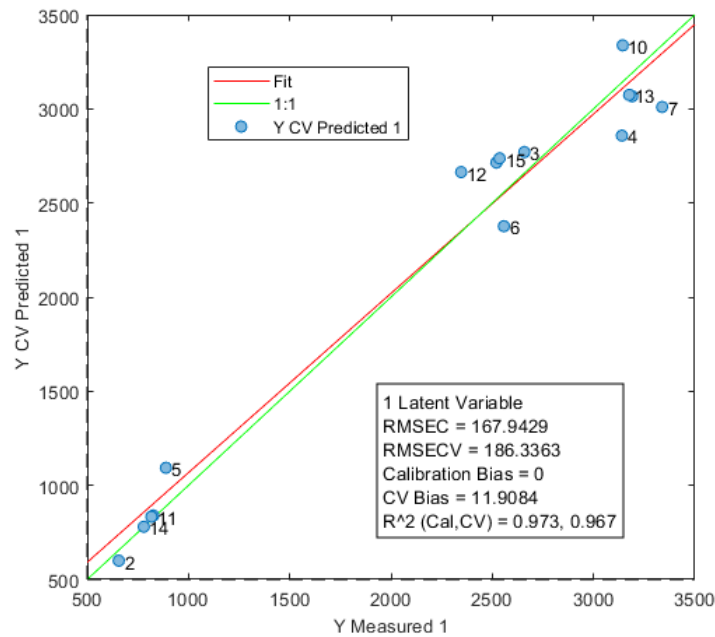


Figura 29. Modelo PLS para muestras de agua sintética.

Por lo tanto y como colorario, en el futuro se deben realizar más patrones con muestras de agua real. Esto es importante puesto que, como se puede observar en la figura 28, las 4 líneas azules pertenecientes a muestras de EMF, supuestamente tendrían que ser iguales —puesto que son cogidas en el mismo punto— Sin embargo, si se observan sus espectros, estos no son iguales. Lógicamente en un proceso industrial no siempre las muestras de residuos generadas van a ser iguales. Así que es necesario realizar diferentes mezclas que puedan abarcar esta dispersión, y determinar de esta manera, un modelo adecuado para el agua real.

5.4. Posibles mejoras del trabajo

Se puede considerar que los resultados obtenidos son favorables, puesto que se produce una separación del ácido sulfúrico y, a su vez, se reduce la cantidad de contaminantes. Sin embargo, existen posibles mejoras del proceso. Para ello se podría:

- Como ya se ha explicado, introducir el proceso de microfiltración para la disminución de impurezas de contaminantes como el arsénico, también afecta a la concentración de ácido sulfúrico. Por lo tanto, si se busca la máxima eficiencia de recuperación de este, es mejor no llevar a cabo la reacción con tiosulfato de sodio. Así pues, se podría considerar buscar, si es factible, soluciones para la mejora de la reacción con tiosulfato de sodio; tanto para disminuir la variabilidad entre las disoluciones obtenidas tras la reacción como para aumentar la concentración de ácido sulfúrico que tienen estas.

- En los experimentos de agua real, los caudales estudiados son de 9 strokes/min tanto para el lado del agua como para el lado del ácido. Se podría analizar los experimentos de EMF y SMF usando otros caudales de trabajo distintos y determinar así si, efectivamente, 9 strokes/min es el caudal óptimo de operación.
- En experimentos anteriores, se concluía que la recirculación del lado del agua es un gran inconveniente para la recuperación del ácido sulfúrico. [10] Con ello se esperaba superar la barrera del 50% de recuperación de ácido. Es por ello por lo que los experimentos se han realizado en abierto, al igual que sucede en el proceso industrial. Los resultados obtenidos demuestran que al realizar los experimentos en abierto los porcentajes de recuperación de ácido sulfúrico son del 65,2% (superando el 50%). Por tanto, se recomienda seguir realizando experimentos en abierto.
- Se puede utilizar las CEM para eliminar el arsénico que ha permeado, ya que estas rechazan el ácido sulfúrico pero permiten el paso del arsénico en su forma neutra — forma mayoritaria en los pHs a los que se trabaja—.
- En cuanto a la parte que se corresponde con el modelo PLS, para determinar la cantidad de As total que es de As (III) o de As (V), como ya se ha comentado, sería conveniente realizar mezclas de muestras de aguas reales a diferentes composiciones; y considerar si con eso es suficiente para determinar un modelo PLS para el agua real.

El objetivo de estas posibles mejoras, que además se podrán ir complementando, es seguir realizando diversos experimentos en un futuro. El fin último de ello es afianzar una línea de investigación que determine las condiciones óptimas para purificar, a nivel industrial, residuos tóxicos para el medio ambiente, así como para reutilizarlos; mejorando de esta manera la economía del producto.

6. Análisis económico

El análisis económico se divide en tres tipos de costes que se corresponden con tres siguientes sub-apartados.

6.1. Costes de ingeniería

En la tabla 13 se recogen las horas totales empleadas en la realización del trabajo de final de grado —se corresponde con 24 créditos ECTS—. Los precios que se incluyen son los utilizados por la UGT para la estimación de los costes de ingenieros licenciados, 13€/h por investigador con el doctorado o en proceso. Y la UPC estima apropiado 8€/h para los ingenieros en prácticas. [27]

Tabla 13. Coste total de horas totales empleadas en la realización del TFG.

	Precio por hora en €	Horas dedicadas	Total €
Estudiante	8	400	3200
Tutores	13	60	780
Suma subtotal (sin IVA)			3980
Suma subtotal (con IVA del 21%)			4816

A este resultado se deben sumar los costes de realización de análisis de ICP de las muestras — 7 €/muestra—. El total de análisis enviados es igual a 302 muestras. Es decir, se debe añadir un total de 2558€ —teniendo en cuenta un 21% de IVA—.

6.2. Costes de los materiales utilizados

Tabla 14. Coste total de los reactivos utilizados. [10]

Reactivo	Cantidad utilizada	Precio unitario	Precio total (€)
Agua destilada	50 l	75 € / 120 l	31
Ácido sulfúrico	4 l	223 € / l	892
Meta-arsenito de sodio	323 g	112 € / 260 g	139
Arseniato de sodio	2 g	207 € / 500 g	1
Sulfato de Zinc	70 g	28,11 € / kg	2
Tiosulfato de sodio	551 g	27,86 € / kg	15
Total(con IVA)			1080

6.3. Costes del equipamiento utilizado

El único material que no ha sido amortizado y se ha utilizado en este trabajo, ha sido el del equipo de purificación de ácidos AP-L05.

Cuando se compró en febrero del 2017 tuvo un coste igual a 4000 \$. Para saber el coste se deben tener en cuenta dos aspectos:

- El cambio de moneda actual: 1\$ / 0,847€ .
- Que con una duración de 10 años, se ha tenido en uso exclusivo desde abril de 2017 hasta junio de 2018 —lo que hace un total de 15 meses—.

Con estas suposiciones, los costes de la amortización son iguales a:

$$4000\$ \cdot \frac{0,847 \text{ €}}{\$} \cdot \frac{1,25 \text{ años de utilización}}{10 \text{ años de vida útil}} = 423,5 \text{ €}$$

6.4. Costes totales

Así pues, el coste total para la realización del trabajo final de grado es igual a 6320€.

Para una mejor visualización, los costes totales se encuentran desglosados por partidas en la figura 30. Como se puede observar, el porcentaje de la partida de costes de ingeniería es el mayor.

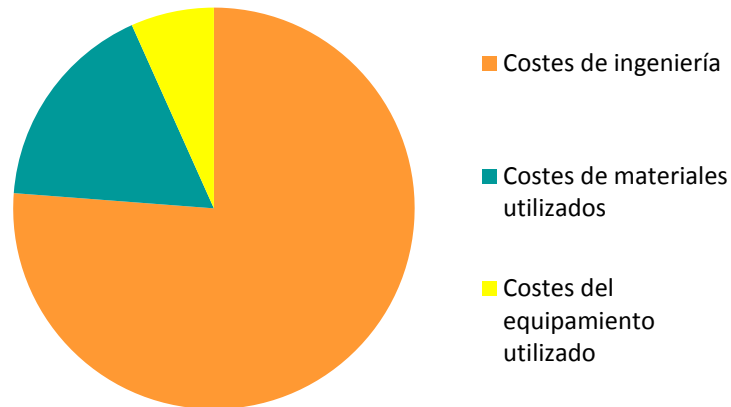


Figura 30. Distribución de costes totales.

7. Conclusiones

El estudio experimental realizado para la recuperación y purificación de ácido sulfúrico de corrientes hidrometalúrgicas utilizando difusión diálisis, ha aportado una serie de información sobre la tecnología, que se resume a continuación.

Se ha determinado un caudal óptimo de trabajo, que es igual a 9 strokes/min —1,33 ml/min—, tanto para el lado del ácido como para el lado del agua, de las muestras de agua sintética.

En las muestras reales de EMF se ha conseguido recuperar y purificar el ácido sulfúrico con altos rendimientos —hasta alrededor del $67,9 \pm 0,1\%$ — y grandes concentraciones de ácido —de casi $283,8 \pm 1,3$ g/l—.

También se ha logrado el rechazo prácticamente total —concretamente más del 99%— de las impurezas de los componentes minoritarios como son el Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Se y Na. En cuanto a los contaminantes principales, del Zn se han obtenido rendimientos de rechazo elevados —aproximadamente 97%—; y del As más bajos, pero incluso hasta el 87%. La diferencia entre ellos reside en la forma que adoptan las especies en el rango de pHs de trabajo, ya que, dependiendo de esta, permearán o no en mayor o menor medida.

Igualmente, se ha concluido que es mejor no aplicar el proceso de microfiltración si se busca la máxima recuperación y purificación de ácido. Esto es debido a que, aproximadamente, en EMF, el porcentaje de recuperación es de $67,9 \pm 0,1\%$ y la concentración de ácido es de $283,8 \pm 1,3$ g/l, mientras que en SMF es de $27,8 \pm 17,8\%$ y $45,7 \pm 11$ g/l respectivamente. Empero, si se quiere el máximo rechazo de arsénico se ha observado que, si aplica el proceso de microfiltración, se obtienen mejores resultados —alrededor de 65% en EMF y 87% en SMF—.

Respecto a la reacción con tiosulfato de sodio, con ella se han podido disminuir las impurezas iniciales del agua real. Sin embargo, los elevados consumos de reactivos para asegurar la máxima eliminación de As suponen que, ni técnica ni económicamente, sea una solución viable.

Por último, se ha podido representar un modelo PLS para determinar la cantidad de As total. Y, aunque se ha determinado que el modelo PLS es útil para las muestras de agua sintética, este no sirve para las de agua real. Por otro lado, no se ha podido cuantificar la concentración de As (III) y de As (V) por separado en las muestras de agua real.

Finalmente, se han propuesto posibles medidas de mejora para próximos experimentos con el objetivo de señalar una línea de investigación coherente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Castejon, P. (2015) Desarrollo y caracterización de membranas poliméricas microporosas, 1-87.
- [2] Wijmans, J. G., & Baker, R. W. (1995). The solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science*, 107, 1–21.
- [3] López, J. (2016). Evaluation of nanofiltration membranes for recovery and concentration of rare earth elements from acidic waters, 1-84.
- [4] Marin, M. (2013) Estudio del rechazo de especies iónicas en procesos de nanofiltración, 1-57.
- [5] Lin, S. H., & Lo, M. C. (1998). Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis.
- [6] Andrij E., Yarosch Chuk. (2000). Dielectric exclusion of ions from membranes. *Advances in colloid and interface Science*, 193–230.
- [7] Simpliciano, C. (2013). Caracterización del transporte de especies iónicas en procesos de nanofiltración, 1–100.
- [8] Uribe, B. E. C. (2005). Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce.
- [9] Schoch, R. B., & Han, J. (September, 2008). Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of modern physics* (Vol. 80). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.839>
- [10] Martin, K. (2017). Valorización de metales y nacidos de aguas de procesos metalúrgicos por integración de tecnologías de membranas.
- [11] Strathmann, H. (2010). Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment. *Sustainability Science and Engineering* (Vol. 2). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1871-2711\(09\)00206-2](https://doi.org/10.1016/S1871-2711(09)00206-2).
- [12] Palacios, J. (2016) Valorización de salmueras de la industria química mediante la integración de procesos de separación y concentración por electrodiálisis con membranas de intercambio iónico, 1–85.
- [13] Sata, T. (n.d.). Preparation and Characterization of Ion-Exchange Membranes. *Membrane Processes*.
- [14] Luo, T., Abdu, S., & Wessling, M. (2018). Author ' s Accepted Manuscript Selectivity of Ion Exchange Membranes : A Review. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>
- [15] N. Ul Afsar, B. Erigene, M. Irfan, B. Wu, T. Xu, W. Ji, K. Emmanuel, L. Ge, T. Xu. (2017). High performance anion exchange membrane with proton transport pathways for diffusion dialysis, Separation and Purification Technology. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.062>.

- [16] Luo, J., Wu, C., Xu, T., & Wu, Y. (2011). Diffusion dialysis-concept , principle and applications. Journal of Membrane Science, 366(1–2), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.028>.
- [17] Republic, C. (2003). Transport of some strong incompletely dissociated acids through anion-exchange membrane. Journal of Colloid and Interface Science, 268, 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.034>.
- [18] Agrawal, A., & Sahu, K. K. (2009). An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, 171, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>.
- [19] Metals, N., & Polytechnic, S. (2006). Sulfuric acid recovery from rare earth sulphate solutions by diffusion dialysis. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16, 951–955.
- [20] Wei, C., Li, X., Deng, Z., Fan, G., Li, M., & Li, C. (2010). Recovery of H₂SO₄ from an acid leach solution by diffusion dialysis. Journal of Hazardous Materials, 176, 226–230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.017>.
- [21] Tongwen, X., & Weihua, Y. (2004). Tuning the diffusion dialysis performance by surface cross-linking of PPO anion exchange membranes — simultaneous recovery of sulfuric acid and nickel from electrolysis spent liquor of relatively low acid concentration, 109, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.016>.
- [22] Lin, S. H., & Lo, M. C. (1998). Recovery of sulfuric acid from waste aluminum surface processing solution by diffusion dialysis.
- [23] Kang, M., Yoo, K., Oh, S., & Moon, S. (2001). A lumped parameter model to predict hydrochloric acid recovery in diffusion dialysis. Journal of membrane Science, 188, 61–70.
- [24] Republic, C. (2004). Separation of H₂SO₄ + CuSO₄ mixture by diffusion dialysis. Journal of Hazardous Materials, 114, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.06.023>.
- [25] Jeong, J., Kim, M., Kim, B., Kim, S., Kim, W., & Lee, J. (2005). Recovery of H₂SO₄ from waste acid solution by a diffusion dialysis method, 124, 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.005>.
- [26] Márquez, C. (2017). Modelo de Regresión PLS, 1-95.
- [27] Astudillo E, et al. (2014-2017). XVIII Convenio Colectivo Nacional de empresas de ingeniería y oficina de estudios técnicos.

ANEXOS

I. Protocolo del equipo

1. MÉTODO DE OPERACIÓN EN ABIERTO: SIN RECIRCULAR AMBAS CORRIENTES

1.1. Purga de las bombas (solo si hay aire en el sistema)

Se realiza cuando ha entrado aire en el compartimento de membranas. En este caso, el líquido no sale por los tubos de salida de la planta. Esto ocurre cuando el nivel de alguno de los líquidos en el tanque superior está por debajo de una tercera parte del volumen máximo (2 L). ¡VIGILAR que los tanques siempre tengan un volumen superior a este volumen mínimo!

⚠ Durante la purga el fluido saldrá por los tubos que están unidos por una brida detrás de los bidones de residuos (ver imagen), así que los tubos se deben meter en dichos bidones.



1. Se gira la rosca que hay en la parte superior de la bomba (ver imagen), tomando la V de VENT como referencia y se realizan dos vueltas en sentido antihorario. Así se deja salir el aire que hay acumulado.



2. Se fija el caudal de la bomba (que tiene aire) a 360 strokes/min (máximo caudal de trabajo).
3. Se da al START/STOP en la bomba para encenderla.
4. Se deja funcionar durante más de 10 minutos y se da al START/STOP para parar la bomba.
5. Se gira la rosca que hay en la parte superior de la bomba, ahora dos vueltas en sentido horario.

1.2. Limpieza

Se realiza en primer lugar y antes de empezar el siguiente experimento, si se cambia la composición de la disolución ácida, ya que el equipo debe de estar limpio de cualquier impureza que pueda quedar en el sistema.

⚠ Hay que vigilar que los tanques de arriba siempre estén llenos por encima de los 2 litros si nos vamos del laboratorio (si quedan sin agua y entra aire en el sistema se debe realizar la purga descrita en el apartado 2.1).

1. Si la planta está en marcha, se pulsan los dos botones de START/STOP para parar las bombas.
2. Si los depósitos están llenos y se quieren vaciar (cambio de disolución a agua o cambiar el agua), se coloca un recipiente debajo de las conexiones que hay después de la válvula -están en la salida después de las llaves rojas- (ver imagen). Las roscas se giran en sentido antihorario y se desconectan los tubos. Se recoge todo el líquido que sale.



3. Una vez deja de salir líquido (los tanques de arriba se habrán vaciado), se introduce de nuevo el tubo en las conexiones y se giran en sentido horario para cerrarlas.

⚠ No apretar las roscas hasta el máximo pues al ser de plástico pueden ceder. Vigilar el teflón de las roscas y cambiar si es necesario.

4. Las llaves rojas de la válvula, ya nombradas (ver imagen), se dejan en sentido horizontal para cerrarlas, es decir, se giran hacia la derecha.

5. Con un papel se secan los restos de líquido que quedan en los tanques de arriba.

6. Se llenan los tanques de arriba con agua desionizada el máximo posible.

7. Se fijan los caudales a 360 strokes/min (máximo caudal posible) para realizar una limpieza rápida. Así se retira el ácido que pueda haber dentro del módulo y en los tubos.

8. Las llaves rojas de la válvula se dejan de nuevo en sentido vertical, por lo que ahora se giran hacia la izquierda. De esta manera están abiertas y puede circular el flujo.

9. Se ponen los tubos de salida en los bidones de residuos.

10. Se pulsa el START/STOP en las bombas y se dejan funcionar durante 10 minutos.

11. Tras los diez minutos, se fijan los caudales en 30 strokes/min.

La limpieza finaliza cuando el pH de ambas corrientes es igual al del agua desionizada.

1.3. Procedimiento experimental:

⚠ Hay que vigilar que los tanques de arriba (feed) siempre estén llenos por encima de los 2 litros si nos vamos del laboratorio (si quedan sin disolución y entra aire en el sistema se debe realizar la purga descrita en el apartado 2.1).

1. Se ponen los tubos de salida en los bidones de residuos.

2. Los tanques de arriba (feed) deben llenarse 5 litros. Para ello, con una jarra-probeta se miden cinco litros y se llenan los dos tanques con la disolución de trabajo.

⚠ Para usar los 5 litros como referencia y tener siempre el tanque lleno a ese nivel, se realiza una marca antes del primer experimento, por dentro del tanque que indique este nivel de 5 litros (preferiblemente con una cinta adhesiva en la pared interior del tanque para no contaminar las muestras).

3. Las llaves rojas de la válvula tienen que estar en sentido vertical (ver imagen), así estarán abiertas.



4. Se seleccionan los caudales: si se realizan experimentos de barrido, los caudales se varían de modo que se pueda estudiar cómo afecta la relación caudal agua/ácido al proceso. En cambio, si los experimentos son con agua real, el caudal será el mismo para las dos bombas.

5. Una vez seleccionados los caudales, se da al START/STOP en ambas bombas para que empiecen a funcionar.

6. Se toman muestras:

- A tiempo 0 horas de los dos tanques de arriba (entrada).
Se cogen 12 mL de cada muestra con una pipeta automática. Para ello, pipetear tres veces en puntos diferentes del tanque antes de coger la definitiva, a fin de homogeneizar la muestra.
- Tras 4 horas de experimento de las corrientes de salida (ya que a tiempos menores aún hay agua en el circuito) se cogen aproximadamente 10 mL de cada muestra en un bote cronometrando el tiempo de recogida.
- A partir de las 4 horas, cada 2 horas hasta finalizar el experimento (tiempo máximo: 36 o 24 h), de las corrientes de salida se cogen aproximadamente 10 mL de cada muestra, cronometrando el tiempo de recogida.

Tratamiento de las muestras:

1. Durante los experimentos, para cada muestra:

- Pesar antes de coger las muestras el bote donde se recogerá dicha muestra.
- Pesar el bote lleno con la muestra.
- Anotar el tiempo de recogida de muestra.
- Medir el pH y la conductividad.
- Calcular el caudal y ver si coincide aproximadamente con el caudal al que supuestamente está operando la bomba (según gráfico del flow ml/min vs strokes/min (ver figura 9).

2. Al acabar los experimentos:

- **ICP**
Esta medición se realiza externamente, pero al estar estas muy concentradas, se debe realizar una dilución 1/1000, en muestras de volumen total de 10 mL.

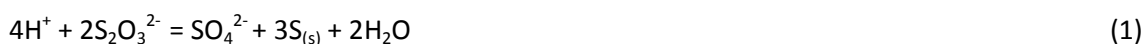
6. Fin del experimento si:

- La conductividad de la muestra de salida del lado del ácido varíe menos del 5% con respecto al punto anterior.
- El pH de la muestra de salida del lado del agua esté también estable respecto al punto anterior.

7. Cuando se da por finalizado el experimento se vuelve al punto 4 (cambiar caudal de barrido) y así hasta completar los 5 experimentos.

II. Reacciones implicadas en la reacción con tiosulfato de sodio

Para la eliminación de especies metálicas y no metálicas (As), se debe pasar por la formación *in situ* del sulfuro de hidrógeno (H_2S), a partir de la reacción de desproporción del tiosulfato, y que supone la formación de $\text{S}_{(\text{s})}$ como sub-producto de la reacción:



y que se puede describir con una reacción global:



En cuanto a las reacciones de eliminación de los contaminantes metálicos presentes en las muestras de ácido débil, como consecuencia de la formación de los respectivos sulfuros metálicos, ocurren las siguientes reacciones:



En lo relativo a las especies no metálicas, cabe destacar que el arsénico puede encontrarse en dos estados de oxidación distintos, que son +3 y +5. Así, presenta dos formas en la muestra: H_3AsO_4 -correspondiente al As (V)- y H_3AsO_3 -referente al As(III)-.

En este caso, el As (III) es el objeto de interés. Por lo tanto, la reacción de eliminación con H_2S se corresponde con la ecuación número 12.

III. Protocolo de la reacción con tiosulfato de sodio

1. Pesar 165,3 gramos de tiosulfato de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
2. Preparar un baño térmico a 90°C (el agua sólo se calentará hasta 70°C). ¡VIGILAR! durante el experimento, ya que se evapora el agua y se debe ir rellenando para que no salte la alarma de nivel bajo.
3. Mezclar el tiosulfato de sodio con la disolución inicial de agua a tratar en un reactor.

⚠ Usar guantes y máscara.

Condiciones:

- Temperatura del tanque de agua: 90°C
 - Presión: atmosférica
 - Tiempo de reacción: 5 horas
4. Agitar con una varilla de plástico.
 5. Conectar la salida al lavador de gases. Llenar 3/4 partes del lavador (es de 0.5 L) con HClO_4 - está en el armario de debajo de la campa del laboratorio de membranas).
 6. Esperar durante unas 4- 5 horas para que se produzca la reacción.
 7. Sacar el reactor del baño térmico.
 8. Filtrar al vacío (día siguiente).
 9. Poner aire comprimido en un vaso de precipitados para oxidar el sulfídrico (H_2S) a sulfúrico (H_2SO_4). ¡VIGILAR! Se generan gases muy peligrosos de H_2S .
 10. Guardar la solución obtenida en botes cerrados y en la campana.
 11. Analizar muestras por ICP.

IV. Evolución de la concentración de las distintas especies del barrido de agua sintética

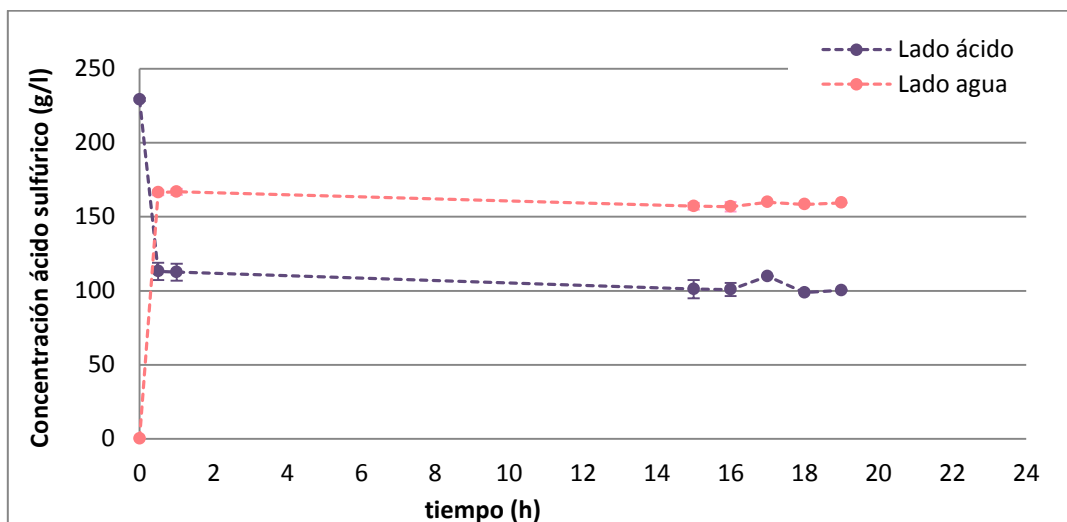


Figura 1. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 8/9 (experimento 2)

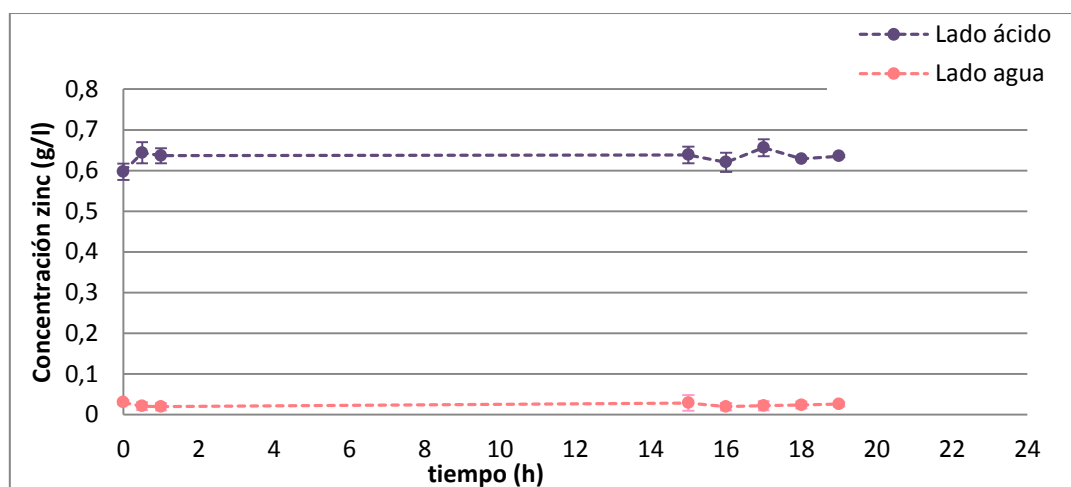


Figura 2. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 8/9 (experimento 2).

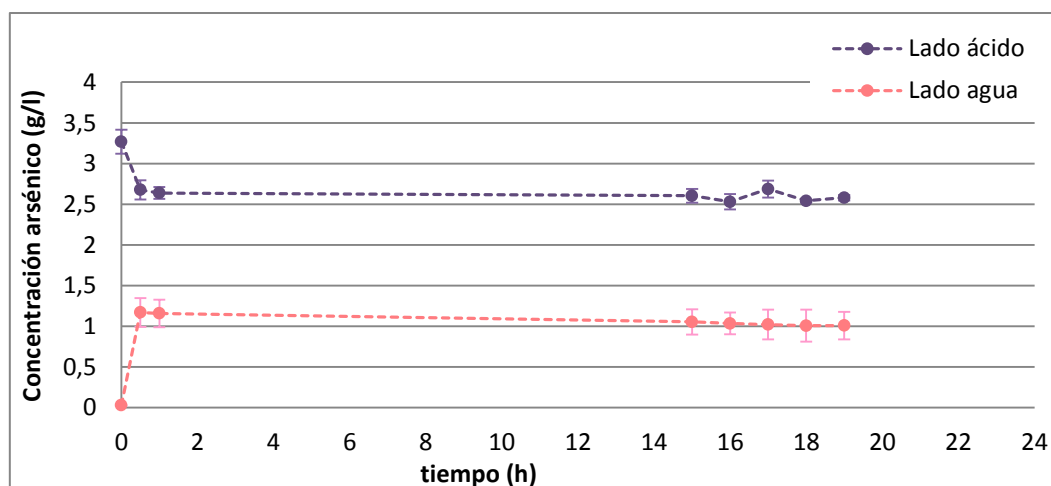


Figura 3. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 8/9 (experimento 2).

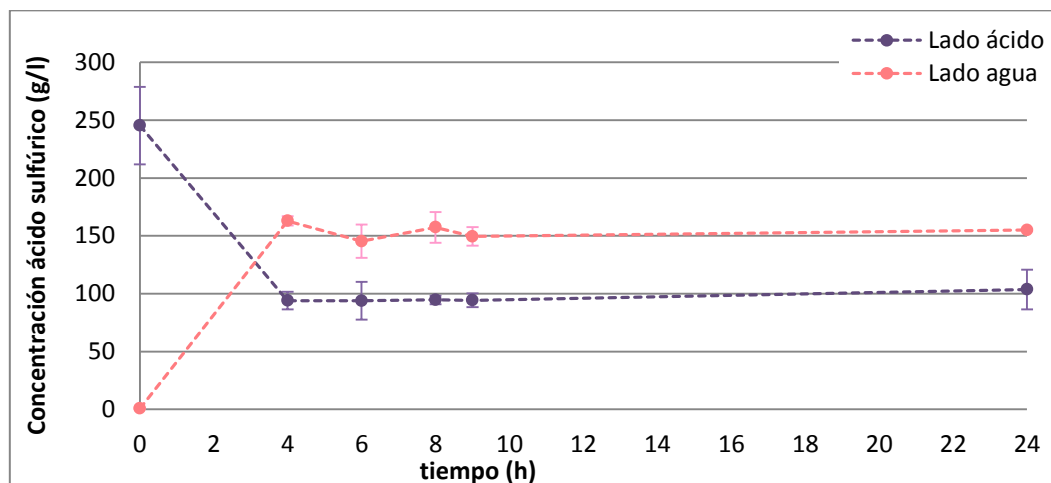


Figura 4. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 9/9 (experimento 3).

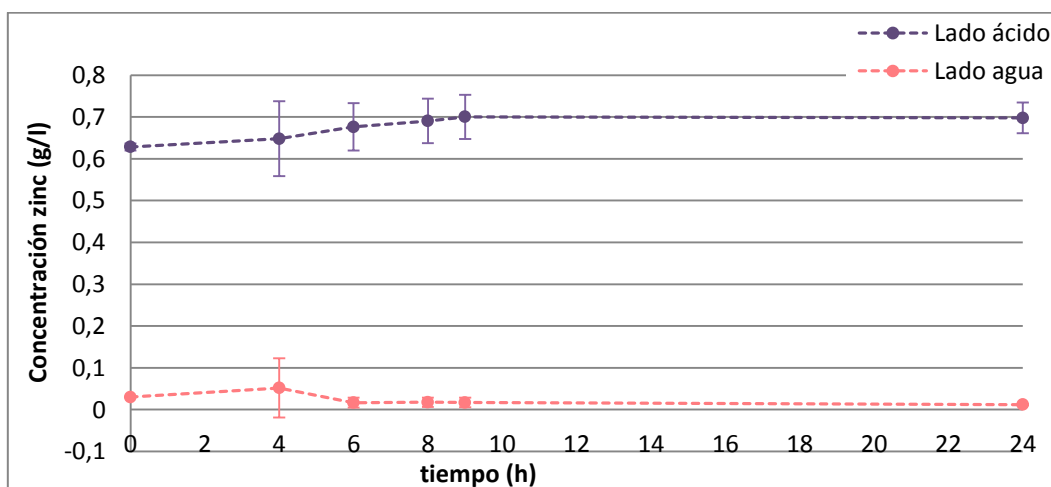


Figura 5. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 9/9 (experimento 3).

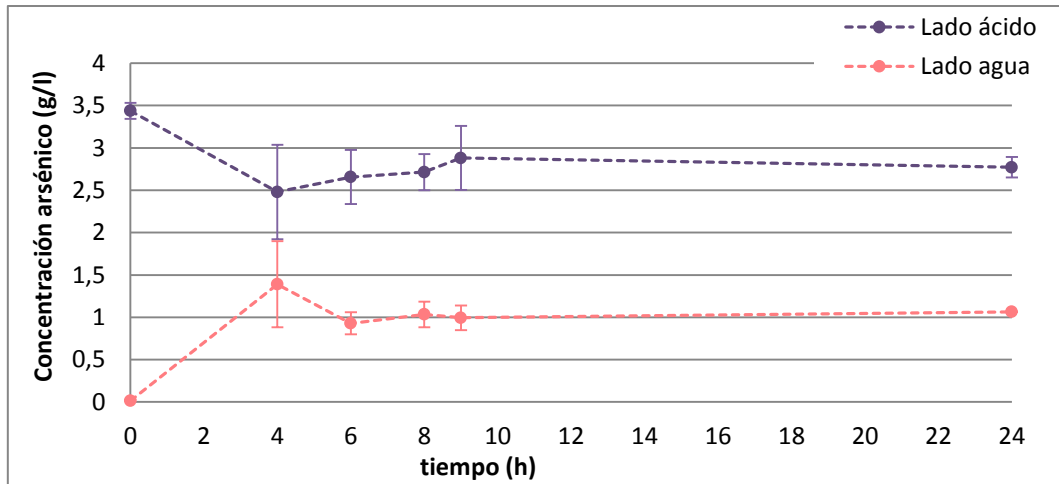


Figura 6. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 9/9 (experimento 3).

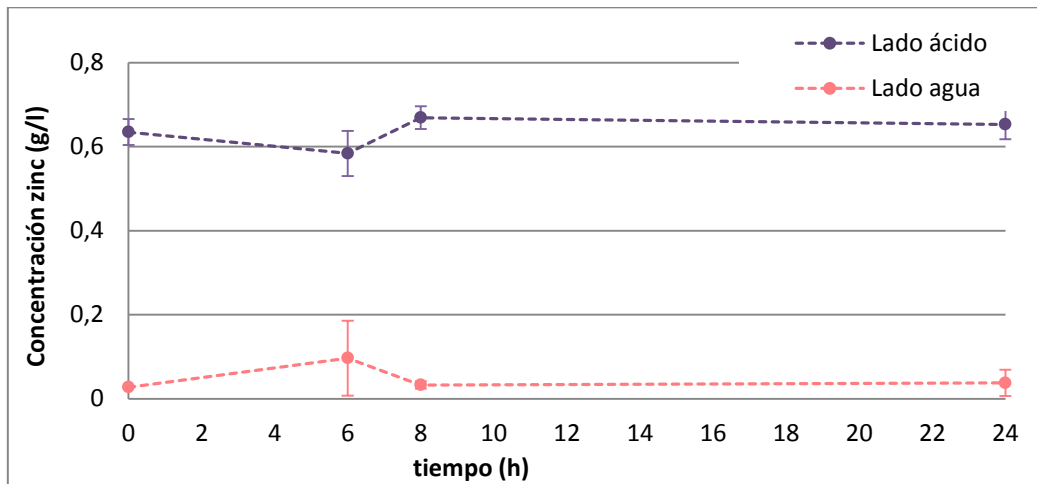


Figura 7. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 10/9 (experimento 4).

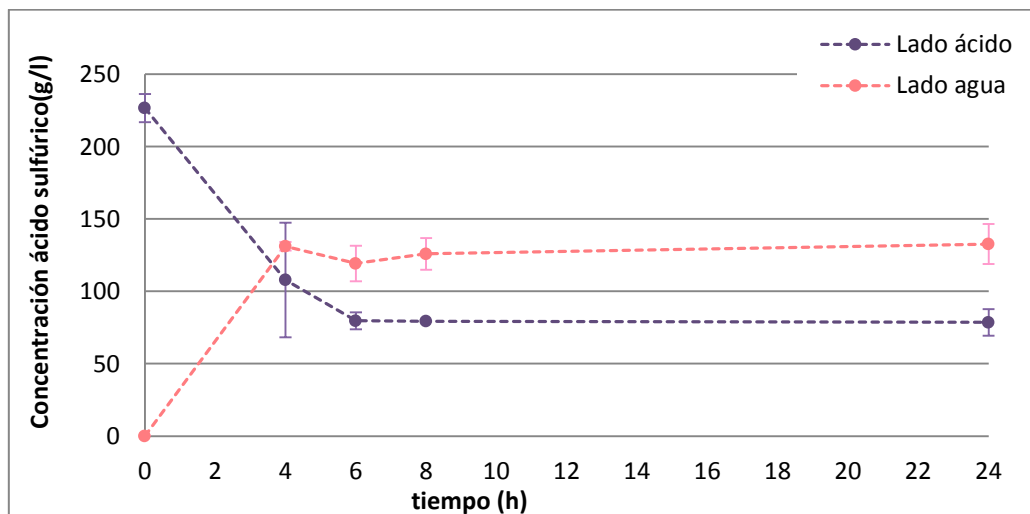


Figura 8. Representación gráfica de la concentración de ácido sulfúrico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 11/9 (experimento 5).

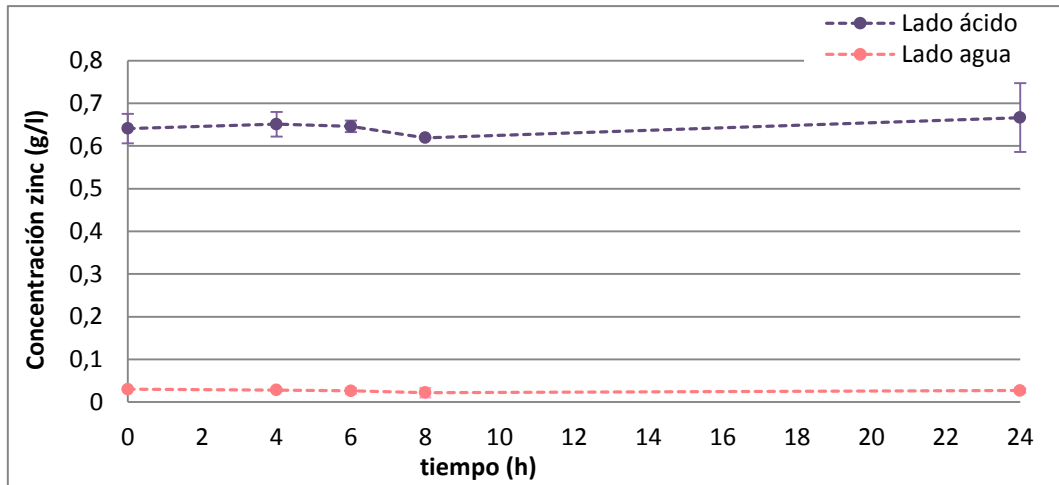


Figura 9. Representación gráfica de la concentración de zinc en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 11/9 (experimento 5).

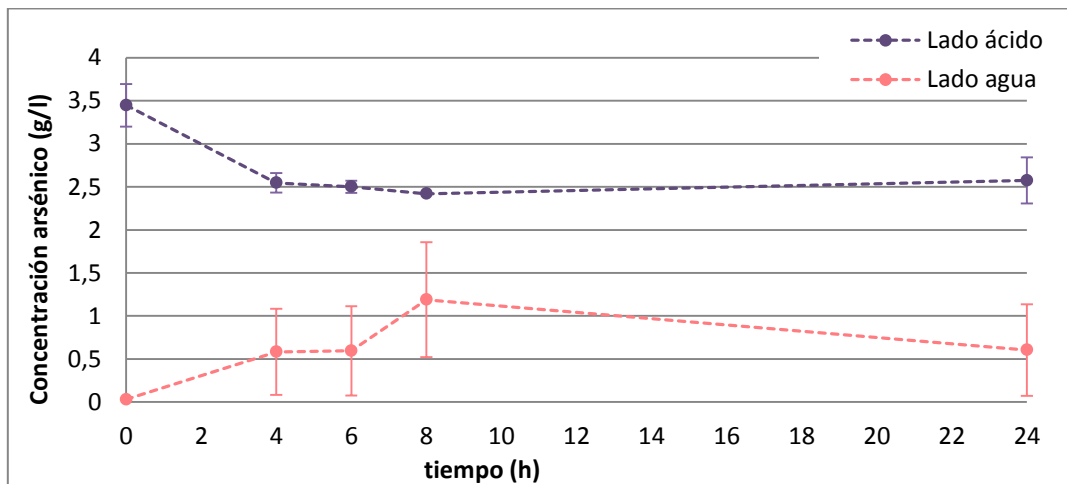


Figura 10. Representación gráfica de la concentración de arsénico en los lados del ácido y del agua a lo largo del tiempo en el experimento cuyo caudal agua/ácido es de 11/9 (experimento 5).